

N° D'ORDRE

18

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Par M. G. ARRIVAUT

Préparateur de Chimie industrielle à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ALLIAGES DE MANGANÈSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **23 Mai** 1907, devant la Commission d'examen.

MM. GOSSART, *Président.*

VÈZES,

VIGOUROUX,

} *Examineurs.*

BORDEAUX

IMPRIMERIE G. GOUNOUILHOU

9-11, RUE GUIRAUDE, 9-11

1907



N° D'ORDRE

18

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Par **M. G. ARRIVAUT**

Préparateur de Chimie industrielle à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ALLIAGES DE MANGANÈSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **23 Mai** 1907, devant la Commission d'examen.



MM. GOSSART, *Président.*

VÈZES,

VIGOUROUX, }

Examinateurs.

BORDEAUX

IMPRIMERIE G. GOUNOUILHOU

9-11, RUE GUIRAUDE, 9-11

1907

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

DOYEN PADÉ.

COUSIN. Calcul infinitésimal.

PADÉ Mécanique.

PICART. Astronomie.

DUHEM. Physique théorique

GOSSART. Physique expérimentale.

MARCHIS. Physique générale.

GAYON Chimie.

PROFESSEURS

VÈZES. Chimie minérale.

VIGOUROUX Chimie industrielle.

KUNSTLER. Anatomie comparée et
Embryogénie.

Ch. PÉREZ. Zoologie et Physiologie
animale.

SAUVAGEAU. Botanique.

DEVAUX Physiologie végétale.

FALLOT. Géologie et Minéralogie.

DOYEN HONORAIRE GAYON.

PROFESSEUR HONORAIRE.. J. PÉREZ.

SECRÉTAIRE E. CHAUDRON.

A

M. ÉMILE VIGOUROUX

PROFESSEUR DE CHIMIE INDUSTRIELLE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE BORDEAUX

Hommage
de reconnaissance et de profond respect,
G. ARRIVAUT.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

ALLIAGES DE MANGANÈSE

INTRODUCTION

Je me suis proposé d'étudier dans ce travail les alliages du manganèse avec les divers métaux, surtout au point de vue de leur constitution. J'ai déterminé aussi les meilleures façons de les obtenir à l'état de pureté, ainsi que leurs principales propriétés.

L'étude des alliages, au point de vue du chimiste, s'est montrée difficile, parce que les métaux qui les constituent s'y rencontrent rarement en proportions atomiques simples ; d'autre part, lorsque des combinaisons existent, elles ne présentent qu'exceptionnellement la personnalité chimique que l'on est habitué à rencontrer ailleurs⁽¹⁾ ; elles sont aussi toujours plus ou moins dissociées dans l'alliage en fusion dont elles se séparent difficilement pendant le refroidissement. On ne saurait mieux les comparer qu'aux cryohydrates.

L'existence de combinaisons définies dans les alliages est cependant

⁽¹⁾ Cela tient à ce que la chaleur dégagée dans la formation des alliages est généralement très faible, de telle sorte que l'énergie perdue par chaque élément est elle-même très faible ; il n'est par conséquent pas étonnant de voir les propriétés chimiques du produit demeurer voisines des leurs. Il y a cependant à cette règle d'assez nombreuses exceptions que je ne citerai pas ici ; mais on constate dans chaque cas que le composé formé diffère d'autant plus de ses constituants que sa chaleur de formation est plus grande.

admise aujourd'hui par tous les chimistes, et l'on peut s'étonner que leur étude, qui présenterait un si grand intérêt, tant au point de vue pratique qu'au point de vue théorique, soit encore aussi peu avancée. L'explication est facile à trouver, si l'on considère que les méthodes usitées jusqu'ici ont été la plupart du temps exclusivement indirectes et basées sur l'interprétation de phénomènes physiques, susceptibles parfois d'un large arbitraire et de conclusions contradictoires. Quant aux méthodes directes, à l'étude chimique en particulier, qui auraient pu être appliquées les premières, ce sont en réalité les dernières auxquelles on ait songé à s'adresser.

En traitant un alliage binaire par un réactif convenable, il est généralement possible de dissoudre un seul élément et de concentrer l'autre dans le résidu ; ce résidu étant constitué soit par un nouvel alliage des deux métaux, soit uniquement par l'un d'eux. Cette séparation sera d'ailleurs d'autant plus facile que ceux-ci auront des propriétés plus dissemblables et que l'on se trouvera en présence d'un excès de l'élément le plus attaquable.

Parmi les divers métaux, le manganèse, que ses nombreuses affinités ont fait classer par Thénard à la suite des alcalins et des alcalino-terreux, se trouve tout indiqué pour remplir ce rôle, et ses alliages devront *a priori* se prêter facilement à de telles recherches. D'autre part, la place que ce métal occupe dans l'industrie devient chaque jour plus considérable, soit par ses alliages spéciaux, soit par ses alliages avec le fer ; la plupart des produits sidérurgiques en contiennent toujours des quantités plus ou moins grandes, et leurs usages se multiplient au fur et à mesure que leurs propriétés sont mieux connues. Aussi, à ce point de vue, aussi bien qu'au point de vue théorique, l'étude des alliages de manganèse et la recherche de leurs constituants est-elle de premier intérêt.

Je n'ignore pas les critiques que l'on peut adresser à cette méthode chimique, et avec quelles réserves il faut en admettre les conclusions ; mais, dans les conditions spéciales dans lesquelles elle a été appliquée, et en présence de la netteté des faits observés, je crois qu'elle peut par elle-même donner des résultats certains. D'ailleurs, des physiciens éminents⁽¹⁾ l'ont préconisée, en même temps que des chimistes

(1) ROBERTS-AUSTENS, *Rapport présenté au Congrès de physique*. Paris, 1900.

autorisés en faisaient de nombreuses applications (1). Je ne fais ici que suivre leurs traces.

Les mémoires anciens se rapportant aux alliages de manganèse sont assez rares, et les auteurs paraissent attacher plus d'importance à la réaction mise en jeu qu'au produit formé, dont ils indiquent à peine les propriétés (2). Quant à la préparation du métal lui-même, elle n'aboutit généralement encore qu'à un alliage impur, carbure, siliciure, etc., où l'élément réducteur, carbone (3), magnésium ou sodium (4), se retrouve toujours; aussi le corps obtenu est-il dénué d'intérêt pratique, et ce n'est point aussi loin qu'il faut rechercher des renseignements précis.

Depuis que les travaux de Moissan au four électrique (5) et les progrès réalisés dans la réduction des oxydes par l'aluminium ont permis de mieux connaître les métaux réfractaires, la préparation des alliages de manganèse est devenue plus aisée. Malgré cela, il faut arriver jusqu'à ces dernières années pour rencontrer des travaux intéressants. Ils sont dus pour la plupart à des ingénieurs (6); le but qu'ils poursuivent est surtout utilitaire, et la partie chimique est complètement laissée de côté. Ces études portent d'ailleurs sur des produits industriels dont la pureté n'est pas la qualité dominante et qui se prêteraient mal à des déterminations précises. Si l'on excepte quelques travaux particuliers, on peut dire que l'étude chimique des alliages de manganèse n'a jamais été systématiquement entreprise.

(1) H. LE CHATELIER, *Sur les combinaisons définies des alliages métalliques* (C. R., t. CXX, p. 835 et 1050, année 1895). — CARNOT ET GOUTAL, *Contribution à l'étude des alliages*, Paris, 1901, etc., etc.

(2) VALENCIENNES, *Note sur le cobalt et le manganèse et leurs alliages avec le cuivre* (C. R., t. LXX, p. 607, année 1870).

TERREIL, *Sur quelques propriétés et un mode de préparation des alliages de manganèse* (Bull. Soc. Ch. [2], t. XXI, p. 289, année, 1874).

(3) SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Ann. Ch. phys.* [3], t. XLVI, p. 182, année 1856.

(4) BRUNNER, *Polyt. J. Dingler.*, t. CXLIV, p. 184, année 1857; — t. CXLVI, p. 44, année 1857. — *Ann. Phys. Ch. Pogg.*, t. CIII, p. 139, année 1858; — t. CI, p. 264, année 1857.

BULLOCK, *Chem. News*, t. LX, p. 20, année 1889.

(5) MOISSAN, *Ann. Ch. Phys.* [7], t. III, p. 286, année 1896. *Le four électrique*, 1897.

(6) E.-A. LEWIS, *The alloys of copper and manganese* (Journal of the Society of chemical Industry, vol. XXI, p. 842, année 1902).

CH. SARGENT, *The production of tungsten and molybdenum alloys in the electric furnace* (Journal american chim. Soc., t. XXII, p. 783, année 1900).

J'ai opéré par voie synthétique, c'est-à-dire que j'ai préparé d'abord des alliages purs pour en faire ensuite l'analyse immédiate et élémentaire.

Dans le but d'éviter toute cause d'erreur, j'ai toujours apporté le plus grand soin dans le choix des matières premières ; de même toutes les fusions ont été effectuées autant que possible à l'abri de l'air et dans des nacelles ou des creusets en magnésie pure. Ces précautions ne sont point inutiles si l'on songe aux nombreux exemples d'alliages dans lesquels la présence de quelques centièmes d'un corps étranger suffit pour en modifier profondément les propriétés.

Enfin on ne trouvera dans ce travail aucune considération théorique, j'ai tenu à rester strictement dans le domaine expérimental ; heureux si les quelques faits nouveaux que j'apporte sont de nature à jeter quelque lumière sur la constitution des alliages et des solutions en général. Dans un champ d'investigations si souvent stérile, je n'ai pas à ambitionner d'autre résultat.

J'ai effectué ces recherches dans le laboratoire de M. Vigouroux, à la Faculté des Sciences de Bordeaux. Que ce maître bienveillant veuille recevoir ici l'hommage de ma profonde gratitude ainsi que l'expression de mes sincères remerciements pour les savants conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

PREMIÈRE PARTIE

TECHNIQUE DE LA PREPARATION

Au début de ces expériences, la voie aluminothermique a été seule employée pour la préparation des alliages; dans la suite, et dans le but de vérifier les résultats obtenus, les métaux ont souvent été unis directement par fusion.

Bien que des chiffres précis tirés de déterminations directes fassent défaut, on peut évaluer à 2500 ou 3000°, suivant les cas, la température réalisée dans la réduction des oxydes par l'aluminium; il n'était pas indifférent de se rendre compte si les mêmes corps se formeraient à des températures plus basses et s'ils conserveraient la même constitution.

CHAPITRE PREMIER

Réduction des oxydes par l'Aluminium.

Dès que Deville eut découvert un procédé pratique pour la préparation de l'aluminium, des tentatives furent faites de divers côtés pour tirer parti de ses propriétés réductrices, de même qu'on avait jusque-là avantageusement profité de celles des métaux alcalins, et lui-même, le premier, en fit usage ainsi que ses élèves, les frères

Ch. et A. Tissier⁽¹⁾, pour la réduction de certains oxydes, de borates et de silicates. Ils constatèrent en outre que les oxydes de cuivre et de plomb étaient réduits avec explosion et obtinrent à partir de l'oxyde de fer et de l'aluminium un alliage de ces métaux; Wohler⁽²⁾, de son côté, poursuivait des travaux analogues et préparait divers alliages en chauffant des mélanges d'oxydes métalliques et d'aluminium.

Quelques années plus tard, Beketoff⁽³⁾ parvenait à réduire la baryte et obtenait un alliage de baryum et d'aluminium. Enfin en 1893, MM. Greene et Wahl⁽⁴⁾, en réduisant le protoxyde par l'aluminium, isolèrent de petites quantités de manganèse très impur.

En 1896, Moissan⁽⁵⁾ fut un des premiers à faire usage des oxydes en poudre qu'il versait peu à peu sur l'aluminium fondu dans un creuset en agitant constamment, il provoqua ainsi la réduction des acides vanadique, molybdique, tungstique, titanique et des oxydes de chrome, de nickel et d'uranium.

Vers la même époque, M. Vigouroux⁽⁶⁾ entreprit des recherches touchant la décomposition de la silice par l'aluminium et le magnésium. Cet auteur constate dans son mémoire que l'action des poudres de silice et de magnésium avait été successivement étudiée par Phipson⁽⁷⁾, Parkinson⁽⁸⁾, Gatterman⁽⁹⁾, qui tous remarquèrent que la réaction donnait lieu à de très fortes explosions, Winkler vint ensuite, qui, même en ne chauffant que *deux décigrammes* de leur

(1) CH. et A. TISSIER, *Note sur les alliages d'aluminium* (C. R., t. XLIII, p. 885, année 1856).

CH. et A. TISSIER, *Action des réactifs par la voie sèche sur l'aluminium* (C. R., t. XLIII, p. 1187, année 1856).

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et WÖHLER, *Du Bore* (C. R., t. XLIII, p. 1088, année 1856).

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Des propriétés chimiques de l'aluminium et de la Variation des affinités avec la température* (C. R., t. XLIV, p. 19, année 1857).

(2) F. WÖHLER und F. MICHEL, *Ueber krystallisierte Verbindungen von Aluminium mit Metallen* (Lieb. Ann., t. CXV, p. 102, année 1860).

(3) N. BEKETOFF, *Ueber einige Reductionerscheinungen* (Lieb. Ann., t. CX, p. 374, année 1859).

(4) GREENE und WAHL, *Darstellung von Mangan und mangan Legirungen* (Berichte refer., t. XXVI, p. 980, année 1893).

(5) H. MOISSAN, *Sur une nouvelle méthode de préparation des alliages* (C. R., t. CXXII, p. 1302, année 1896).

(6) E. VIGOUROUX, *Sur la réduction de la silice par l'aluminium* (C. R., t. CXX, p. 1161, année 1895. Thèse de doctorat, Paris, 1896).

(7) PHIPSON, London, *R. Soc. Proc.*, t. XIII, année 1864.

(8) PARKINSON, *Journ. of chim. Soc.*, 2^e série, t. V, p. 128, année 1867.

(9) GATTERMAN, *Berichte*, t. XXIII, p. 186, année 1889.

mélange, voyait des gerbes de feu s'échapper brusquement de ses tubes et les briser.

Dès 1895, M. Vigouroux, témoin des mêmes accidents, ne tardait pas à trouver les causes de ces explosions qui se produisaient avec une telle violence que les récipients volaient généralement en éclats; les produits de la réaction étaient perdus, et il devenait très difficile d'en effectuer l'étude. C'était l'humidité dont ces poudres restaient imprégnées d'une façon persistante qui, brusquement dégagée à l'état de vapeur à très haute température et de plus en partie décomposée par le métal réducteur, fournissait en un temps très court un volume gazeux considérable et provoquait ainsi la projection de la masse. En desséchant ces substances d'une façon complète, il put facilement mettre en réaction plusieurs centaines de grammes, d'où possibilité d'effectuer des préparations en grand. Il montrait en outre qu'il était inutile de porter la totalité du mélange dans des foyers fortement chauffés, comme on l'avait fait avant ces expériences, et que la simple approche d'une allumette enflammée susceptible de brûler quelques grains de métal suffisait pour amorcer la réaction, qui se propageait ensuite spontanément dans toute la masse. Il constatait aussi que la chaleur dégagée était considérable et capable d'amener à fusion du silicium mis en liberté. Pour éviter cette dernière, et n'obtenir que du métalloïde amorphe, il incorporait à son mélange une certaine quantité de magnésie. Enfin, il fixait la température de réduction de la silice par la poudre d'aluminium et constatait qu'elle s'effectuait à partir de 800°.

Ainsi donc, comme le déclare cet auteur dans son cours, il est possible de faire réagir des mélanges de poudres bien sèches à condition que les produits de la réaction ne soient pas volatils; et l'on peut de même amorcer ces réactions, bien que le mélange ne renferme pas de corps explosif, c'est-à-dire de décomposition exothermique; il suffit que la réaction le soit.

En 1898⁽¹⁾, Hans Goldschmidt, directeur de la *Gesellschaft für chemische Thermoindustrie*, commence à effectuer la préparation en grand de métaux fondus, tels que le chrome et le manganèse, en amorçant des mélanges de poudres de leurs oxydes respectifs et d'alumi-

(¹) D^r HANS GOLDSCHMIDT, *Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung von Metallen und Legierungen mittelst Aluminiums* (Liebig's Annalen, t. CCCL, p. 19, 2 mai 1898).

nium avec une cartouche d'allumage renfermant du bioxyde de baryum et de l'aluminium.

Bien que les métaux résultant de l'aluminométallurgie soient quelquefois assez impurs, ainsi que le constatent divers auteurs, Lebeau (1), Lewis (2), etc., ils rendent néanmoins de nombreux services dans l'industrie.

L'aluminium paraît être l'impureté la plus fréquente, aussi M. Léon Guillet (3) a-t-il été amené, dans un travail plein d'intérêt, à rechercher les composés définis susceptibles de se former dans ces conditions; mais il est cependant possible d'éviter l'aluminium, ainsi que le déclarent certains auteurs, sans que toutefois des chiffres d'analyse soient venus appuyer cette opinion d'une façon certaine.

La difficulté réside dans la préparation de corps purs, susceptibles de permettre des recherches scientifiques. Il y a en effet à s'affranchir de l'aluminium d'abord, de toutes les impuretés qu'il peut apporter ensuite, et enfin de celles qui souillent fréquemment le corps à réduire; de telle sorte que l'on est généralement obligé de les préparer soi-même (le commerce ne les livrant jamais dans un état de pureté satisfaisant), ce qui amène comme conséquence la mise en réaction de quantités autrement faibles que dans la pratique industrielle.

M. Vigouroux (4), considérant la difficulté de produire du chrome pur et fondu en quantité relativement faible en partant de son

(1) M. LEBEAU a analysé un manganèse industriel dans lequel il a trouvé 5,25 p. 100 de silicium. P. LEBEAU, *Manganèse préparé par le procédé Goldschmidt* (*Annales de chim. et phys.*, VIII^e série, t. I, p. 572, année 1904).

(2) M. LEWIS, de Birmingham, a préparé du manganèse pur donnant à l'analyse les chiffres suivants :

Cuivre	0,234
Fer.	0,309
Aluminium.	0,748
Silicium	1,747
Manganèse	96,962
	100,000

(*Journal of the Society of chemical Industry*, 30 juin 1902, p. 842).

(3) GUILLET, *Contribution à l'étude des alliages d'aluminium* (Thèse de doctorat, Paris, 1902).

(4) VIGOUROUX, *Sur la réduction des oxydes par l'aluminium; variante de la préparation du chrome* (*Bull. Soc. chim. de Paris*, 4^e série, t. I, II, p. 10; 5 janvier 1907).

sesquioxyde seul, et remarquant que, toutes choses égales d'ailleurs, l'oxyde du métal à obtenir doit présenter un degré d'oxydation d'autant plus élevé que la quantité de chaleur nécessaire à la fusion est plus grande, compense par l'addition de corps plus oxygénés la déperdition de chaleur qui entrave la fusion dans le cas où l'on opère sur de faibles masses. L'auteur a pu ainsi obtenir des culots de chrome fondu dont le poids ne dépassait pas quelques centaines de grammes, quantité largement suffisante pour des recherches scientifiques et permettant d'éviter le travail, toujours long et fastidieux, de la purification de grandes quantités de matières premières.

Il est également facile, par réduction de mélanges d'oxydes en proportions convenables, de former des alliages purs d'où l'on peut retirer certains composés définis, ce résultat avait déjà été obtenu par M. Vigouroux ⁽¹⁾, qui publiait dès 1903 son premier mémoire sur les alliages de fer et d'autres métaux. J'ai moi-même, à la même époque, formé ainsi la plupart des alliages qui sont étudiés dans ce travail ⁽²⁾.

Citons encore MM. Fonzes-Diacon ⁽³⁾, Matignon ⁽⁴⁾, Colani ⁽⁵⁾ et d'autres qui, en réduisant des corps tels que les sélénates, les phosphates, les arsénates, les borates, etc., ont obtenu des produits renfermant les composés binaires correspondants.

En faisant réagir l'aluminium en poudre sur des mélanges d'oxydes de manganèse et des divers métaux, j'ai constaté que l'on pouvait généralement préparer les alliages correspondants. En variant leurs proportions relatives, on conçoit que l'on puisse obtenir toute la gamme des teneurs, depuis le manganèse pur jusqu'à l'autre métal.

(1) E. VIGOUROUX, *Contribution à l'étude des alliages de fer et de molybdène* (Procès-verbaux des séances de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux, 5 février 1903).

(2) ARRIVAULT, *Contribution à l'étude des alliages de molybdène et de manganèse* (*Ibid.*, 19 février 1903).

(3) FONZES-DIACON, *Contribution à l'étude des séléniures métalliques* (Thèse de doctorat, 1901).

(4) MATIGNON et TRANNOY, *Sur la préparation des composés binaires des métaux par l'aluminothermie* (*C. R.*, t. CXXI, p. 190, année 1905).

(5) A. COLANI, *Préparation de composés binaires des métaux par l'aluminothermie* (*Ibid.*, p. 33).

La mise en œuvre de cette méthode comprend deux opérations que je décrirai telles que je les ai pratiquées :

1^o La préparation du mélange.

2^o La réaction elle-même.

1^o PRÉPARATION DU MÉLANGE. — Disons tout de suite que les quantités de matières mises en œuvre ont toujours été relativement faibles ; jamais le poids des oxydes n'a été supérieur à 400 grammes. Malgré cela, les fusions ont toujours été complètes et les culots homogènes et nettement séparés de la scorie.

Ce résultat a pu être obtenu par un choix judicieux des oxydes : pour les alliages difficilement fusibles par exemple, la chaleur fournie par la réaction était augmentée par l'emploi d'oxydes supérieurs comme l'acide chromique ou le bioxyde de manganèse ; inversement, l'allure de certaines préparations était modérée par l'usage d'oxydes peu oxygénés et même, dans certains cas, par l'adjonction du métal en poudre.

Pour éviter les projections, il ne suffit pas que les matières premières soient absolument sèches, il faut encore qu'elles ne contiennent aucun sel décomposable par la chaleur ; les oxydes, en particulier, doivent être lavés à fond et calcinés longtemps au rouge avant l'emploi.

Enfin, dans le but d'obtenir des alliages absolument purs, la qualité des produits mis en œuvre était toujours soigneusement vérifiée. La plupart des oxydes ont été purifiés par mes soins et souvent préparés pour plus de sûreté au laboratoire même. J'indiquerai seulement ici l'origine de l'oxyde de manganèse et de l'aluminium.

En réduisant par l'alcool une solution de permanganate de potassium filtrée sur du coton de verre, on obtient un abondant précipité d'oxyde de manganèse pur. Ce précipité, lavé au filtre-pressé, séché et calciné, fournit l'oxyde salin Mn^3O^4 . Ainsi préparé, ce corps a le défaut d'être peu dense, malgré cela il en a été souvent fait usage. On forme un produit beaucoup plus lourd en partant de l'azotate pur bien exempt de silice ; après l'avoir calciné à température relativement basse, on fait bouillir le bioxyde formé avec de l'acide azotique concentré, on filtre, on lave et on calcine. Si la température n'atteint pas le rouge, on a du bioxyde MnO^2 ; en chauffant plus fort, on obtient

l'oxyde salin. Les produits ainsi préparés sont très purs et très denses ; ce sont ceux qui ont donné les meilleurs résultats.

Lorsqu'on ne tient pas à une pureté absolue, on peut se contenter de laver⁽¹⁾ à l'eau bouillante le bioxyde pur du commerce et de le calciner.

La poudre d'aluminium dont il a été fait usage provenait de barres de ce métal que l'on attaquait à la lime ; j'ai dû me résoudre à ce procédé, sans doute un peu long et coûteux, en présence de la difficulté de trouver des poudres suffisamment pures. Ces barreaux d'aluminium premier choix, d'une de nos meilleures usines, ne contenaient que des traces de silicium et moins de 0,1 p. 100 de fer. Quant à celui amené par l'outil, il est facile de s'en débarrasser en utilisant ses propriétés magnétiques, ainsi que l'a indiqué Moissan pour la poudre de magnésium.

Ayant eu à ma disposition un électro-aimant puissant⁽²⁾, j'ai remarqué que l'on enlevait ainsi non seulement les parcelles de fer détachées de la lime, mais qu'en insistant il était possible de séparer une poussière fine formée d'aluminium très ferrugineux ; ainsi la teneur en fer de la limaille a pu être amenée bien au-dessous de 0,1 p. 100.

Avec des tamis de dimensions appropriées il est facile d'obtenir toutes les grosseurs de grains dont on se servira suivant les cas ; mais pour avoir des résultats constants il faut employer une dimension bien définie. Dans mes expériences, j'ai surtout fait usage de poudres passant aux tamis de 125 et 250 mailles par 27 mmq.

Je n'ai jamais tiré parti de l'amorce au bioxyde de baryum préconisée par M. Goldschmidt ; un mélange de bioxyde de manganèse et d'aluminium très fin (26 grammes d'oxyde et 11 grammes de métal) m'a toujours donné de bons résultats tout en ayant l'avantage d'éviter l'introduction d'un corps étranger. Les poudres bien sèches étaient mêlées avec précaution dans un mortier, en évitant toute espèce de choc susceptible de provoquer une explosion. D'ailleurs la plupart des bioxydes ou oxydes facilement réductibles peuvent également servir ; j'ai notamment essayé avec succès l'anhydride tungstique, l'anhydride

(1) Cette opération est absolument nécessaire, car les produits commerciaux sont toujours mal lavés et souillés de sel de potassium ou de sodium.

(2) Celui dont je me suis servi, mis à ma disposition par le laboratoire de physique expérimentale, pouvait porter 250 kgr.

molybdique, l'anhydride chromique, le bioxyde d'étain, l'oxyde de nickel, l'oxyde de cobalt et l'oxyde de cuivre.

Le mélange des oxydes et de l'aluminium était fait dans un grand mortier chaud ; il est de première importance qu'il soit absolument homogène, faute de quoi on serait exposé à trouver de l'aluminium dans l'alliage. On arrive à ce résultat par des tamisages et des malaxages répétés.

Pour éviter l'aluminium, il ne suffit pas non plus de l'ajouter aux oxydes dans les proportions théoriques indiquées par la formule de réduction, il est nécessaire qu'il soit notablement en défaut. Les meilleurs résultats ont été obtenus en en mettant de 7 à 10 p. 100 de moins que ne l'indique la théorie. Il faut en outre qu'il soit suffisamment fin.

PRODUCTION DE LA RÉACTION. — Ces préparations ont été effectuées dans des creusets en magnésie comprimée maintenue par une carcasse en fer (1). Leur capacité correspondait à celle d'un creuset ordinaire n° 12 ; avant l'emploi ils étaient chauffés au rouge afin d'éliminer toute trace d'humidité.

Le mélange était introduit jusqu'à mi-hauteur et tassé le plus possible, puis on versait à la surface un ou deux grammes de la poudre d'allumage que l'on enflammait par l'intermédiaire d'un fil de magnésium. La réaction gagnant de proche en proche, toute la masse entre bientôt en fusion et l'on peut alors, au fur et à mesure des besoins, ajouter le restant du mélange. On laisse refroidir et on casse le creuset ; si l'opération a été bien conduite, on trouve à la partie inférieure un culot métallique qui se sépare facilement de la scorie.

REMARQUE. — Si l'on compare la teneur en manganèse du mélange des oxydes à celle de l'alliage, on constate que généralement ces teneurs sont fort différentes ; le plus souvent ce dernier contient moins de manganèse. C'est le défaut de métal réducteur qui cause ce phénomène. Se trouvant en présence d'un excès d'oxydes, l'aluminium porte son action sur le plus réductible, et le métal correspondant passe en entier dans l'alliage : c'est ce que l'on observe dans la préparation des alliages

(1) La magnésie doit avoir été fortement chauffée, sinon le creuset se fend soit à la calcination, soit au cours de l'expérience. On évite cet écueil en mélangeant par parties égales de la magnésie calcinée au perrot et des débris de creusets ayant déjà servi.

de molybdène, de tungstène, d'étain, d'antimoine, etc. De plus, si l'on examine la scorie, on constate qu'elle est colorée en vert clair par suite de la présence de notables proportions de protoxyde de manganèse et qu'elle ne contient que très peu d'oxyde salin. Il semble donc que l'aluminium soit d'abord employé à réduire l'oxyde le plus réductible à l'état métallique et l'oxyde salin de manganèse en protoxyde d'abord, puis à l'état métallique ensuite ; de telle sorte que l'excès d'oxydes qui doit demeurer non réduit dans la scorie est à peu près uniquement constitué par du protoxyde vert.

L'inverse se produit avec les métaux qui dégagent avec l'oxygène plus de chaleur que le manganèse.

CHAPITRE II

Voie directe.

Pour la préparation d'un alliage, le manganèse réduit en poussière au mortier d'Abich et le second métal également en poudre sont mélangés intimement et comprimés à la presse hydraulique dans un moule en acier. On obtient ainsi de petits cylindres très homogènes qui, sous un petit volume, représentent un poids notable de matière. Ces cylindres placés dans une nacelle en magnésie comprimée sont chauffés dans un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène pur et sec.

Pour les alliages des métaux plus fusibles que le manganèse (1) on a fait usage d'un four à réverbère chauffé au gaz et susceptible de donner 1300°; ses dimensions permettaient d'employer des nacelles relativement grandes et pouvant contenir jusqu'à 200 grammes de comprimés. Pour les métaux plus réfractaires, il a fallu se servir du four à chalumeau Schlœsing. Ici la limite de chauffe est donnée par la température de ramollissement de la porcelaine; lorsqu'on la dépasse, la nacelle et l'alliage passent au travers du tube et tombent sur la sole du four. La température correspondante, mesurée plusieurs fois à la pince thermo-électrique a été trouvée voisine de 1500°. Malgré ses dimensions restreintes, ce four a permis de chauffer des comprimés pesant de 50 à 60 grammes.

Il est nécessaire d'opérer ces fusions dans des nacelles en magnésie si l'on veut éviter la présence du silicium; à ces températures élevées en effet, la porcelaine est réduite par le manganèse avec formation de siliciure. Quelquefois même, malgré ces précautions, on trouve

(1) Le point de fusion du manganèse pur est, d'après les dernières déterminations, voisin de 1300°. E.-A. Lewis, *loc. cit.*

des traces de silicium dans l'alliage par suite de l'absorption du vernis de la porcelaine par la magnésie; généralement aussi on remarque que l'intérieur du tube de porcelaine a bruni : c'est encore ce vernis qui est réduit par l'hydrogène avec production de silicium amorphe.

D'une façon générale, les lingots ainsi obtenus sont bien fondus et homogènes; le plus souvent ils sont recouverts d'une légère couche de protoxyde de manganèse vert clair. Je pense qu'il ne faut point imputer ce fait à la présence de traces d'oxygène ou de vapeur d'eau dans l'hydrogène, car, malgré les plus minutieuses précautions prises dans cet ordre d'idées, on n'a pu ni restreindre ni éviter ce phénomène. Il faut plutôt attribuer cette oxydation aux cas de réduction déjà cités, qui donnent naissance à de petites quantités de vapeur d'eau, laquelle est à son tour réduite par le manganèse avec formation de protoxyde indécomposable par l'hydrogène.

Le manganèse qui a servi à ces essais était préparé par l'alumino-thermie.

Voici les proportions qui étaient généralement employées :

Oxyde de manganèse (Mn^3O^4) . . .	750 grammes.
Aluminium fin	200 —

La quantité théorique d'aluminium nécessaire pour réduire les 750 grammes d'oxyde de manganèse serait de 225 grammes, l'agent réducteur se trouve donc notablement en défaut (12 p. 100 environ).

Le poids du culot de manganèse varie de 410 à 420 grammes; il est constitué par un métal brillant, dur et cassant; sa densité prise à 0° est de 7,18. Il ne réduit pas l'eau à la température d'ébullition, mais en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur le métal chauffé dans un tube sur une grille à gaz, l'action commence vers 150°. La plupart des réactifs l'attaquent avec énergie, en particulier il est complètement soluble dans l'acide acétique, même à froid, ainsi que dans l'acétate d'ammoniaque neutre en solutions étendues. Il est aussi à peu près inaltérable à l'air et peut être conservé longtemps exposé dans un laboratoire sans perdre son brillant.

ANALYSE. — L'analyse du manganèse ainsi préparé ne décèle que

des traces de silicium et de petites quantités d'aluminium et de fer ; elle a été effectuée de deux façons différentes :

Dans la première, après avoir dissous le métal dans l'acide chlorhydrique, on a évaporé à sec et insolubilisé la silice pendant 2 heures à 120°; après reprise par l'eau acidulée et filtration, le fer et l'aluminium ont été précipités dans la liqueur par le carbonate de baryte.

Dans la deuxième, on opérait avec l'acide azotique : après dissolution, la liqueur était évaporée plusieurs fois à sec en présence de chlorate de potassium et d'un excès d'acide de manière à transformer tout le manganèse en peroxyde. En reprenant ensuite par l'acide azotique étendu et filtrant, on sépare, d'une part, la silice et le peroxyde insolubles, et, d'autre part, dans la liqueur, le fer et l'aluminium.

Ces deux modes opératoires ont donné des résultats concordants, ainsi qu'il résulte des chiffres suivants :

	I	II
	—	—
Manganèse	98,84	99,15
Silicium	0,11	0,09
Fer et aluminium	1,10	0,82
	<u>100,05</u>	<u>100,06</u>

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE CHIMIQUE DES ALLIAGES DE MANGANÈSE

CHAPITRE III

Manganèse et Aluminium.

En faisant agir l'aluminium sur le chlorure de manganèse, en présence d'un mélange de chlorures alcalins utilisé comme fondant, Wöhler et Michel⁽¹⁾ obtinrent dès 1860, sous la forme d'une poudre métallique gris d'acier, un alliage répondant à la formule $MnAl^3$; mais ce corps était assez impur et contenait un excès de manganèse amené par la présence d'une quantité notable de fer.

En 1874, Terreil⁽²⁾, en utilisant encore l'action de l'aluminium sur le chlorure anhydre, obtint un alliage extrêmement dur et capable de rayer le verre; il lui attribue la formule Mn^3Al .

En 1896, Ch. Combes⁽³⁾ indique un nouveau mode de préparation des alliages d'aluminium par réduction des sulfures ou des chlorures, mais il ne signale aucune propriété nouvelle.

(1) WÖHLER et F. MICHEL, *Ueber Krystallisierte Verbindungen des Aluminiums mit Metallen* (Liebig's Ann., t. CXV, p. 102, 1860).

F. MICHEL, *ibid.* (Dissert. Göttingen, 1860).

(2) TERREIL, *Sur quelques propriétés et un mode de préparation des alliages de manganèse* (Bull. Soc. Ch. [2], 21, p. 289, 1874).

(3) CH. COMBES, *Sur la préparation des alliages d'aluminium par voie de réaction chimique* (C. R., t. CXXII, p. 1482, 1896).

En 1901, O. Brunck⁽¹⁾, en chauffant sous une couche de fondant une partie de manganèse et six d'aluminium, obtint un régule métallique qui, traité par l'acide chlorhydrique étendu, abandonnait des cristaux lamellaires brillants. Ces cristaux, très impurs, auxquels l'auteur attribue la formule Mn^2Al^7 , contenaient 1,58 p. 100 de fer et 3,63 p. 100 de silicium.

Enfin, l'année suivante, M. Guillet⁽²⁾ isolait de divers produits aluminothermiques plusieurs combinaisons parmi lesquelles Mn^2Al^3 et $MnAl^3$.

J'ai repris l'étude de ces corps en opérant sur une série d'alliages *absolument purs*, titrant de 25 à 95 p. 100 de manganèse et obtenus soit directement en fondant les métaux au four à réverbère, soit en réduisant par un excès d'aluminium l'oxyde salin Mn^3O^4 . Voici les résultats obtenus :

Alliage n° 1 ($Mn = 94$ p. 100). — Aluminothermique. A été produit en faisant réagir les proportions suivantes de matières :

Oxyde salin Mn^3O^4 . . . 300 gr.
Aluminium en limaille . 110 — (Proportion théorique 93 gr.)

Amorce au bioxyde de manganèse et à l'aluminium.

Le culot obtenu est couleur blanc d'argent tirant sur le gris, et très cassant; la plupart des réactifs l'attaquent énergiquement; malgré cela il est à peu près inaltérable à l'air. Les acides usuels : acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide azotique, même très étendus et froids, le dissolvent sans résidu; il en est de même de l'acide acétique, avec lequel cependant l'action est moins vive. La potasse en solution étendue n'agit ni à chaud ni à froid.

Alliage n° 2 ($Mn = 87,15$). — Aluminothermique. On a pris :

Oxyde salin Mn^3O^4 300 grammes.
Aluminium 140 —

(¹) O. BRUNCK, *Ueber einige Krystallisierte metallische Verbindungen des Aluminiums* (*Berichte*, t. XXXIV, p. 2733, 1901).

(²) GUILLET, *Contribution à l'étude des alliages aluminium-fer et aluminium-manganèse* (*C. R.*, t. CXXXIV, p. 236, 1902).

Culot nettement détaché de la scorie, cassure brillante; se réduit facilement en poussière sous le marteau. L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide azotique, le dissolvent rapidement; avec l'acide acétique, l'action est beaucoup plus lente et il se forme des dépôts blanchâtres d'acétate d'alumine.

L'emploi de ce réactif permet d'abaisser la teneur en manganèse jusqu'à une valeur constante correspondant à Mn^2Al . Une dizaine de grammes, soumis à l'action de l'alcool acétique à 15 p. 100 d'acide, pendant six heures, à douce chaleur, ont donné un résidu qui, attaqué encore pendant deux heures, n'a pas changé de composition. Voici les chiffres obtenus à l'analyse :

	RÉSIDU après 6 h.	RÉSIDU après 8 h.	CALCULÉ pour Mn^2Al
Mn	80,25	79,50	80,30
Al	»	19,89	19,70
		99,39	100,00

Alliage n° 3 ($Mn = 85,60$). — Aluminothermique. On a mis en œuvre les poids suivants d'oxyde et d'aluminium :

Oxyde salin Mn^3O^4	300 grammes.
Aluminium	150 —

Mêmes propriétés générales que le précédent; avec l'acide acétique, en particulier, on obtient un résidu correspondant encore à Mn^2Al , ainsi qu'il résulte des essais suivants :

1° Environ 7 grammes en poudre fine sont attaqués par l'acide acétique en solution alcoolique à 15 p. 100 environ; l'action commence à froid, on la continue à douce chaleur. Au bout de douze heures, le résidu est porphyrisé au mortier d'agate et repris par le même réactif; l'action est cette fois moins vive, et la liqueur devient opaline par suite de la formation d'acétate d'alumine. Au bout de six heures, on met fin à l'opération. Le résidu, lavé à la potasse et à l'acide chlorhydrique, se présente sous la forme d'une poudre cristalline formée de lamelles brillantes; son poids est de 5 gr. 6, ce qui correspond à une attaque de 20 p. 100, et sa teneur en manganèse de 81,10 p. 100.

2° Un deuxième essai a été effectué dans le but de vérifier si une attaque plus prolongée donnerait un résidu ayant la même composition. 7 grammes environ sont encore mis en présence de l'alcool acétique pendant soixante-douze heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et chauffé au bain-marie. Chaque matin la liqueur était renouvelée et le résidu porphyrisé au mortier d'agate. A la fin, son poids était réduit à 0 gr. 8, ce qui correspond à une attaque d'environ 80 p. 100; malgré cela, sa teneur en manganèse était encore de 80 p. 100.

3° Enfin, dans un troisième essai, l'attaque a été arrêtée au bout de trois heures après plusieurs porphyrisations et dès l'apparition du trouble laiteux dû à la formation d'acétate d'aluminium; le résidu, très abondant dans ce cas, titre encore 80 p. 100 de manganèse.

Ces essais sont résumés dans le tableau suivant :

	RÉSIDU du 1 ^{er} essai	RÉSIDU du 2 ^e essai	RÉSIDU du 3 ^e essai	CALCULÉ pour Mn ² Al
Mn. . . .	81,10	80,00	80,60	80,29
Al	18,75	»	»	19,71
	<u>99,85</u>			<u>100,00</u>

Alliage n° 4 (Mn = 71,11). — Préparé encore par l'aluminothermie ; proportions employées :

Oxyde salin.	300 grammes.
Bioxyde	20 —
Aluminium.	180 —

Le produit obtenu est constitué par un culot formé d'un seul bloc et de quelques grains épars dans la scorie; il est blanc grisâtre très cassant et brillant. Les acides le dissolvent complètement, mais moins rapidement cependant que les précédents; la potasse étendue n'a pas d'action même à chaud.

En faisant agir longuement l'acide acétique alcoolique, on abaisse sa teneur en manganèse jusqu'à 65,25, chiffre correspondant à MnAl. Divers essais effectués en prolongeant plus ou moins l'attaque ont

toujours donné des résultats concordants; je citerai ceux relatifs à deux d'entre eux :

	RÉSIDU du 1 ^{er} essai	RÉSIDU du 2 ^e essai	CALCULÉ pour MnAl
Mn	65,95	67,25	66,98
Al.	»	32,55	33,02
		99,80	100,00

Alliage n° 5 (Mn = 68,15). — Les substances mises en œuvre sont les mêmes que précédemment avec un peu plus d'aluminium, et le culot formé possède les mêmes propriétés. Soumis à l'action de l'acide acétique, sa composition se modifie légèrement et tend encore vers MnAl, ainsi qu'il résulte des essais suivants :

	RÉSIDU après 2 jours	RÉSIDU après 4 jours	CALCULÉ pour MnAl
Mn	67,54	66,80	66,98
Al.	»	32,25	33,02
		99,05	100,00

Alliage n° 6 (Mn = 60,41 p. 100). — Nous prenons :

Oxyde salin	300 grammes
Bioxyde	30 —
Aluminium	250 —

Malgré cette forte proportion d'aluminium, la réaction s'amorce bien et se continue correctement, d'ailleurs la présence du bioxyde de manganèse empêche qu'elle ne languisse trop; toutefois l'alliage formé, au lieu d'être réuni en un seul culot au fond du creuset, est divisé en trois masses incluses dans la scorie, dont on les sépare facilement; leur teneur en manganèse est la même à 1 p. 100 près, et leurs propriétés générales les rapprochent des précédents. L'acide chlorhydrique à 5 p. 100 agit lentement sans qu'il paraisse y avoir de point d'arrêt et, au bout d'un certain temps, la dissolution est complète. Avec l'acide acétique, l'action est plus lente et il y a formation de

dépôts blanchâtres d'acétate d'alumine; d'ailleurs, les deux métaux paraissent se dissoudre simultanément et la composition du résidu, après deux et quatre jours d'attaque, demeure sensiblement la même que celle du culot; voici en effet les nombres trouvés :

	RÉSIDU après 2 jours	RÉSIDU après 4 jours	CULOT brut
Mn	60,31	59,95	60,41
Al	40,13	»	»
	<u>100,44</u>		

La potasse étendue et froide agit bien mieux, et son effet paraît s'exercer de préférence sur l'aluminium; en opérant sur l'alliage réduit en poudre fine, l'action cesse au bout d'un certain temps et le résidu, lavé à l'acide chlorhydrique, répond à la formule $MnAl$ ⁽¹⁾, ainsi qu'il résulte des chiffres suivants :

	RÉSIDU PAR LA POTASSE de l'alliage à 60,41 p. 100 de Mn		CALCULÉ pour $MnAl$
	I	II	
Mn.	66,20	66,80	66,98
Al	»	33,31	33,02
		<u>100,11</u>	<u>100,00</u>

Alliage n° 7 ($Mn = 52,74$). — A été encore préparé par l'aluminothermie en partant des proportions suivantes :

Oxyde de manganèse.	260 grammes
Bioxyde	40 —
Aluminium.	300 —

La réaction s'effectue sans trop de lenteur, mais le produit formé est moins encore que précédemment réuni en un seul culot et fractionné en plusieurs rognons métalliques disséminés dans la scorie.

Les acides très étendus sont sans action ainsi que les alcalis; mais

(¹) On remarquera que l'alliage défini $MnAl$ est ainsi retiré de trois culots, dont deux en excès de manganèse et ce dernier en excès d'aluminium.

ces agents sont susceptibles d'agir dès que leur concentration devient suffisante; l'acide chlorhydrique à 5 p. 100 et chaud permet de séparer des fragments moins attaquables, qui porphyrisés et traités de nouveau par le même agent, ont une teneur en manganèse très voisine de Mn^2Al^3 . Une dizaine de fragments mis en attaque une nuit dans le panier en platine de l'appareil qui sera décrit à propos des alliages de chrome, se sont désagrégés en une poussière métallique qui a été retrouvée le lendemain à la partie inférieure de l'éprouvette; après porphyrisation et reprise par de l'acide chaud à 5 p. 100, sa composition est la suivante :

RÉSIDU DE L'ALLIAGE à 52,74 p. 100 de Mn traité par HCl à 5 p. 100			CALCULÉ pour Mn^2Al^3
I	II		
Mn.	56,15	56,97	57,50
Al	»	43,22	42,50
		100,19	100,00

Chose curieuse, la potasse agit aussi dans le même sens, et en triturant longtemps au mortier d'agate l'alliage réduit en poudre fine, on obtient finalement un résidu qui n'est plus attaqué. Lavé à l'acide chlorhydrique, il se présente sous la forme de lamelles brillantes qui résistent assez bien à la potasse et à l'acide chlorhydrique étendus; leur composition correspond encore à Mn^2Al^3 ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

RÉSIDU DE L'ALLIAGE à 52,74 p. 100 de Mn après action de la potasse étendue			CALCULÉ pour Mn^2Al^3
I	II		
Mn	56,75	57,18	57,50
Al	»	43,11	42,50
		100,29	100,00

Pour des teneurs supérieures en aluminium, la préparation des alliages devient malaisée par l'aluminothermie, non point que l'inflammation du mélange ne puisse avoir lieu, mais parce que les densités

des produits formés devenant de plus en plus voisines, leur séparation se fait mal; généralement, et à moins d'opérer sur des masses considérables, on trouve l'alliage disséminé en rognons dans la scorie. Pour éviter cet écueil, les préparations suivantes ont été réalisées par union directe des métaux, en fondant au four à réverbère des mélanges en proportions convenables d'aluminium pur et de manganèse aluminothermique (1). L'opération s'effectuait dans une nacelle en magnésie de manière à éviter toute trace de silicium et à une température voisine de 1300°.

Alliage n°8 (Mn = 38,95 p. 100). — Le lingot formé, très homogène, est beaucoup moins cassant que les précédents et résiste assez bien à l'action des acides étendus; la potasse et la soude en solution, au contraire, agissent énergiquement, même à froid. Il y a formation d'aluminate alcalin et oxydation d'un peu de manganèse. L'analyse du résidu après plusieurs essais a donné les nombres suivants :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai	CALCULÉ pour MnAl ³
Mn	41,42	40,42	40,27
Al	59,50	»	59,73
	100,92		100,00

Notons : 1° que la composition de l'alliage est restée à peu près la même après cette attaque; 2° que cette composition est voisine de celle du composé MnAl³.

Alliage n° 9 (Mn = 37,58). — Bien que, dans le mélange qui a servi à le préparer, la proportion d'aluminium ait été augmentée, sa teneur en ce métal est voisine de celle du précédent; de même le résidu par la soude conserve le même titre en manganèse :

	1 ^{er} essai	2 ^e essai
Mn	40,97	40,12

(1) Dans certains cas on a fait usage, au lieu de manganèse, d'un alliage riche en manganèse; le n° 6, par exemple, à 60 p. 100 de Mn et qui fond à une température relativement basse.

Alliage n° 10 (Mn = 36,95). — Mêmes remarques; après divers traitements aux hydrates alcalins étendus, la teneur en manganèse correspond encore à $MnAl^3$.

	1 ^{er} essai	2 ^e essai
Mn p. 100	39,27	40,51

Alliage n° 11 (Mn = 20,25 p. 100). — Effectué avec les proportions suivantes :

Aluminium	75 grammes
Alliage n° 4 (à 30 p. 100 de Al) . . .	40 —

Le lingot obtenu est homogène et résistant, il paraît cristallisé en lames et il se clive à la façon des culots d'aluminium silicifères préparés par la méthode de M. Vigouroux. Les acides étendus sont sans action vive; les alcalis, au contraire, l'attaquent avec énergie. En soumettant pendant plusieurs jours des fragments de cet alliage à l'action d'une solution chaude de soude à 3 p. 100, dans l'appareil qui sera décrit à propos des alliages de chrome, on sépare facilement des cristaux lamellaires qui tombent en pluie au fond de l'éprouvette chaque fois que l'on agite le panier qui les contient; on peut activer cette séparation en les immergeant de temps en temps dans une solution d'acide chlorhydrique à 10 p. 100. Porphyrisés au mortier d'agate avec de la potasse à 5 p. 100 et lavés rapidement à l'acide chlorhydrique, ces cristaux correspondent exactement à $MnAl^3$.

Alliage n° 12 (Mn = 16,05). — Mêmes propriétés générales que le précédent; traité de la même manière par la potasse ou la soude, il abandonne des cristaux lamellaires dont la composition correspond encore à $MnAl^3$. Voici les résultats des analyses effectuées sur les cristaux correspondant à ces deux culots :

	CRISTAUX extraits de l'alliage à 20,75 p. 100 de Mn		CRISTAUX extraits de l'alliage à 16,05 p. 100 de Mn	CALCULÉ pour $MnAl^3$
	I	II	I	
Mn. . . .	38,75	39,78	41,76	40,27
Al	»	»	58,75	59,73
			100,51	100,00

Alliage n° 13 (Mn = 31,15). — A été préparé en chauffant parties égales d'aluminium et d'alliage n° 6 à 40 p. 100 d'aluminium; le lingot formé est également attaqué par la potasse et l'acide chlorhydrique étendu; traité par l'un ou l'autre de ces réactifs, sa teneur en manganèse augmente légèrement, et sa composition se rapproche de MnAl⁴. On trouve en effet :

	Après traitement à la potasse	Après traitement à HCl	CALCULÉ pour MnAl ⁴
Mn	33,25	34,01	33,65
Al	66,58	»	»
	99,83		

Tous ces résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Alliages de Manganèse et d'Aluminium (¹).

N°	TENEUR DU CULOT p. 100 en Mn	NATURE DE LA LIQUEUR d'attaque	COMPOSITION DU RÉSIDU Mn Al		FORMULE CORRESPONDANTE	REMARQUES
1	94,06	Acide acétique étendu .	Pas de résidu.			
2	87,15	»	79,50	18,89	Mn² . 80,30	Lamelles brillantes
3	85,60	»	81,10	18,75	Al . . 49,70	
					100,00	
4	71,11	»	67,25	32,55	Mn . 66,98	Lamelles brillantes
5	68,15	»	66,80	32,25	Al . . 33,02	
6	60,41	Potasse étendue .	66,80	33,31	100,00	
7	52,74	HCl étendu . . .	56,97	43,22	Mn² . 57,50	Poudre gris d'acier
»	»	KoH étendue . .	57,18	43,11	Al³ . 42,50	
					100,00	
VIII	38,95	Potasse étendue .	41,42	59,50		Grandes lames gris d'acier
IX	37,58	»	40,97	»	Mn . 40,27	
X	36,95	»	39,27	»	Al³ . 59,73	
XI	20,25	»	39,78	»	100,00	
XII	16,05	»	41,76	58,75		
XIII	31,15	»	33,25	»	Mn . 33,65	Longues aiguilles
XIV	Aiguilles	»	33,75	66,50	Al⁴ . 66,35	
					100,00	

(¹) Les chiffres romains correspondent aux alliages préparés directement au four à réverbère.

PROPRIÉTÉS DE CES ALLIAGES DÉFINIS. — MnAl^2 se présente sous la forme de lamelles très brillantes. Ces lamelles se dissolvent très rapidement dans les acides même très étendus et ne sont point attaqués par les alcalis en solution. L'acide acétique aqueux à 25 p. 100 les attaque lentement avec formation de liqueurs blanchâtres dues à la présence de l'acétate d'aluminium.

MnAl jouit de propriétés à peu près semblables, un peu atténuées cependant vis-à-vis des acides qui agissent avec moins d'énergie. La potasse est également sans action.

Mn^2Al^3 se présente sous la forme d'une poudre métallique gris d'acier, les acides étendus, de même que les alcalis, sont sans action vive.

MnAl^3 est constitué par de magnifiques lames rappelant l'aspect du silicium graphitoïde. De tous ces constituants, c'est celui qui a la personnalité la plus marquée et aussi celui qui s'isole le plus facilement des culots qui le contiennent. Il ne s'attaque ni dans la potasse à 3 p. 100 ni dans l'acide chlorhydrique à 5 p. 100, surtout s'il contient des traces de silicium⁽¹⁾. C'est ce corps que Wöhler a le premier préparé et qui a été depuis retrouvé par Brunck, qui lui assigna la formule Mn^2Al^7 par suite des erreurs occasionnées par la présence de diverses impuretés et par M. Guillet, qui l'a aussi rencontré et isolé au cours de ses recherches sur les alliages d'aluminium⁽²⁾. Il lui attribue la densité de 3,41 voisine de celle trouvée par Wöhler⁽³⁾ : 3,402.

Enfin MnAl^4 est cristallisé en longues aiguilles qui paraissent se former surtout quand on chauffe du manganèse sur de l'aluminium fondu ; il se présente alors en houppes soyeuses à la surface de séparation des métaux. La potasse et l'acide chlorhydrique étendus sont sans action sensible sur lui.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS. — Il résulte de ces expériences que l'aluminium et le manganèse sont susceptibles de s'unir en toutes proportions soit directement, soit par l'aluminothermie.

Les alliages fournis dans ces conditions sont généralement inaltérables à l'air et d'autant plus fragiles qu'ils contiennent moins d'aluminium.

(1) La présence du silicium, même à l'état de traces, paraît influencer beaucoup sur les propriétés de ce corps et faciliter singulièrement sa préparation.

(2) L. GUILLET, *loc. cit.*

(3) WÖHLER et MICHEL, *loc. cit.*

L'action ménagée de réactifs convenables : acide acétique, acide chlorhydrique ou alcalis étendus, permet de séparer de ces corps plusieurs alliages définis répondant à des formules simples et dont certains possèdent une personnalité bien marquée; parmi ces constituants, le plus riche en manganèse, Mn^2Al , est signalé pour la première fois au cours de ce travail.

MÉTHODE ANALYTIQUE. — La séparation de l'aluminium et du manganèse par les procédés ordinaires est longue et délicate; aussi, en présence des nombreuses analyses que j'avais à effectuer, ai-je dû faire appel à la méthode volumétrique, qui est de beaucoup plus rapide.

Dans la plupart des cas, le manganèse a été ainsi dosé, en faisant réagir une liqueur de permanganate sur la solution légèrement chlorhydrique de l'alliage. La liqueur de permanganate était titrée avec du fer d'abord, puis avec du manganèse aluminothermique ($Mn = 99,15$) bien analysé d'avance. La difficulté réside dans l'appréciation du moment où le permanganate commence à être en excès; avec un peu d'habitude, j'ai pu arriver à une appréciation permettant la certitude à 1 p. 100 près (1).

D'ailleurs, les principales analyses ont été vérifiées par la méthode pondérale suivante : l'alliage étant dissous dans l'acide chlorhydrique, on évapore plusieurs fois à sec en présence d'acide azotique, de manière à se trouver en présence d'azotates; puis on calcine à 200-300° avec un peu de chlorate de potassium, qui favorise la formation de peroxyde. En reprenant par l'acide azotique étendu, l'aluminium passe en solution et le manganèse demeure insoluble sous forme d'oxyde. Dans la liqueur filtrée, on ajoute de l'ammoniaque en léger excès pour précipiter l'alumine; quant à l'oxyde de manganèse, après l'avoir calciné, on le redissout dans l'acide chlorhydrique et on le précipite de nouveau par le carbonate de soude.

(1) L'erreur pouvant provenir de la présence de traces de fer est évitée en ayant soin de le faire passer au maximum par quelques gouttes d'acide azotique.

CHAPITRE IV

Manganèse et Argent.

I. VOIE ALUMINOTHERMIQUE. — Trois essais ont été effectués en ajoutant au mélange d'oxyde de manganèse et d'aluminium de l'argent en poudre provenant de vieilles monnaies et purifié au laboratoire même. La chaleur fournie par la réaction l'amène à l'état de fusion et il s'unit au manganèse naissant. Voici les proportions employées :

Oxyde brun de manganèse (Mn^3O^4).	300	grammes
Argent en poudre.	30	—
Aluminium fin	85	—

Le culot obtenu est parfaitement fondu et exempt de scorie, sa texture est grenue et sa couleur voisine de celle de l'argent. Il est très cassant et se réduit en poussière sous le marteau.

L'analyse lui assigne la composition suivante :

Manganèse.	89,17
Argent.	10,15
	99,32

L'air humide est sans grande action sur lui, cependant il agit à la longue, surtout dans un laboratoire où l'atmosphère est toujours plus ou moins chargée de vapeurs acides, et il y a formation d'oxyde brun de manganèse.

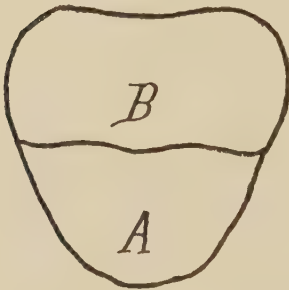
L'acide azotique l'attaque complètement à froid, il en est de même de l'acide sulfurique concentré et chaud ; en solution étendue, ce dernier dissout uniquement le manganèse en abandonnant un résidu qui contient à la fois les deux métaux. L'acide chlorhydrique étendu et l'acide acétique se comportent de la même manière ; lorsque l'action n'est

pas trop vive, il ne se dissout pas d'argent et on le retrouve en totalité dans le résidu.

Lavé et séché, il donne à l'analyse les chiffres ci-après :

	I	II	III	CALCULÉ pour MnAg^2
Manganèse.	20,85	18,90	19,75	20,30
Argent. . .	78,14	80,15	79,85	79,70
	98,99	99,05	99,60	100,00

L'analyse I se rapporte à un résidu obtenu en traitant l'alliage pulvérisé par l'acide acétique en solution alcoolique à 10 p. 100, les deux suivantes à un autre obtenu en faisant agir l'acide chlorhydrique à 1 p. 100.



Deuxième essai. — Dans le but de former un alliage plus riche en argent, la proportion de ce métal dans le mélange a été doublée et portée de 30 à 60 grammes. De plus, le refroidissement a été ralenti en introduisant le creuset, sitôt la réaction terminée, dans un four Perrot chauffé au blanc. On a pensé ainsi favoriser la liquation ou la cristallisation de l'alliage.

On obtient en effet deux culots superposés : l'un situé à la partie inférieure et que nous appellerons A, est peu fragile et relativement riche en argent ; l'autre, B, situé au-dessus, est beaucoup plus fragile et, semblable à celui du premier essai, il contient assez peu de métal précieux.

Voici d'ailleurs leur composition exacte :

	CULOT inférieur A	CULOT supérieur B
Manganèse	59,55	88,25
Argent	40,25	11,48
	99,80	99,73

Les expériences suivantes ont été effectuées sur ces deux culots :

1^o Quelques fragments, 10 grammes environ de l'alliage A, grossièrement concassés, ont été mis en attaque dans l'acide chlorhydrique aqueux à 10 p. 100 ; pour favoriser l'action, ils étaient placés dans un panier en toile de platine que l'on agitait souvent. L'attaque, assez vive au début, s'arrête au bout de quelques heures et ne reprend pas malgré l'addition de nouvelles quantités de réactif. On porte alors le liquide à l'ébullition en ajoutant de l'acide de manière à amener la teneur à 50 p. 100. L'action ne paraît pas reprendre ; cependant la liqueur qui, après la première phase de l'action, ne contenait que du manganèse et des traces d'argent, renferme au bout d'une dizaine de minutes d'ébullition de notables proportions de ce dernier métal. On arrête alors l'opération et le résidu est lavé et séché : Les fragments métalliques ont conservé leur forme, mais ils sont devenus plus légers et comme spongieux, ils s'écrasent et sont brunis sous l'action du pilon.

L'analyse donne comme composition :

Manganèse	22,25
Argent	77,17
	99,42

Ce résidu contient donc environ 2 p. 100 de plus de manganèse qu'il n'en faudrait pour correspondre à MnAg^2 .

Ces fragments sont alors pulvérisés finement au mortier d'agate et remis dans l'acide chlorhydrique étendu et froid ; on constate une légère effervescence qui montre bien que l'excès de manganèse qu'ils contenaient provenait de métal ayant échappé à l'action du réactif qui n'avait pu pénétrer assez avant dans l'intérieur de chacun d'eux ; d'ailleurs la liqueur essayée ne contient pas d'argent. Après une ébullition de quelques heures et un dernier broyage au mortier d'agate, le résidu est lavé et séché. Il se présente sous la forme d'une poudre métallique brillante contenant :

		CALCULÉ pour MnAg^2
Manganèse	20,95	20,30
Argent.	78,91	79,70
		100,00

Ce qui est très voisin de MnAg^2 .

2° Plusieurs essais ont été effectués sur la partie B, plus riche en manganèse (11,48 p. 100 d'argent seulement), soit avec des fragments, soit avec de la poudre tamisée et avec des réactifs différents : acide acétique, acide chlorhydrique, acide sulfurique, en solutions étendues. Les choses se passent toujours d'une manière analogue : l'attaque, vive au début, s'arrête au bout d'un certain temps, et le résidu a une composition fixe et voisine de MnAg^2 . Cette action est cependant encore plus nette avec cet alliage pauvre en argent qu'avec le précédent et c'est presque du premier coup que l'on arrive à la composition limite du résidu. Je citerai seulement les chiffres correspondants à un essai effectué à l'acide acétique : 9 gr. 5810 de la partie B en poudre fine sont mis en attaque dans un fond plat avec de l'alcool acétique à 10 p. 100. L'attaque, très vive à froid, paraît cesser au bout d'une heure; on passe au pilon et laisse encore vingt-quatre heures en contact, on lave et sèche; le résidu, toujours métallique et blanc d'argent, pèse 1 gr. 3120, correspondant à un rendement de 13,6 p. 100, très voisin du rendement théorique. D'ailleurs la liqueur d'attaque ne contient pas d'argent.

Ce résidu correspond encore à MnAg^2 , il donne en effet à l'analyse les chiffres ci-après :

		CALCULÉ pour MnAg^2
Manganèse.	19,83	20,30
Argent	80,05	79,70
	99,88	100,00

Troisième essai. — Un dernier essai a été effectué avec les proportions suivantes :

Oxyde de manganèse.	300 grammes	
Argent en poudre	40	—
Aluminium fin	85	—

en laissant le creuset refroidir à l'air libre.

On ne trouve qu'un seul culot, assez homogène; la partie inférieure cependant paraît moins cassante et plus riche en argent que le sommet. Son poids est de 195 grammes.

La partie moyenne est concassée de manière à former un échantillon homogène qui servira à la préparation d'un poids notable de MnAg^2 .

L'analyse de cette poudre donne :

Manganèse.	84,64
Argent.	15,28
	99,92

Traitée longtemps par l'acide chlorhydrique à 1 p. 100, elle abandonne un résidu métallique blanc d'argent qui, trituré plusieurs fois au mortier en présence d'acide chlorhydrique, possède encore la formule MnAg^2 .

Voici en effet les chiffres trouvés :

Manganèse.	20,60
Argent.	79,15
	99,75

II. VOIE DIRECTE. — Deux préparations ont été effectuées au four Schlœsing avec les métaux purs :

Dans la première, on a chauffé 15 grammes d'argent et 35 grammes de manganèse; dans la seconde, 25 grammes de chaque.

Voici la composition des lingots obtenus :

ALLIAGE DIRECT N° 1		ALLIAGE DIRECT N° 2	
Mn	68,75	Mn	48,91
Ag	30,83	Ag.	50,38
	99,58		99,29

Ils sont bien fondus et homogènes et ressemblent aux alliages précédents préparés par l'aluminothermie; en particulier, traités par les acides étendus, ils abandonnent un résidu correspondant à la formule MnAg^2 .

Les analyses ont donné les résultats suivants :

	RÉSIDU extrait du n° 1	RÉSIDU extrait du n° 2	CALCULÉ pour MnAg ²
Manganèse . .	20,88	20,55	20,30
Argent	79,39	79,29	79,70
	100,27	99,84	100,00

PROPRIÉTÉS de MnAg². — Ce corps se présente sous la forme d'une poudre métallique brillante semblable à de la limaille d'argent. Sa densité prise à 0° est de 8,81; la densité théorique serait à la même température de 10,39. Il se forme donc avec une très notable dilatation. Il n'est pas magnétique.

L'air est sans action, et un échantillon a pu demeurer longtemps exposé à l'atmosphère du laboratoire sans manifester aucune trace d'oxydation.

Les acides agissent comme sur l'argent. L'acide azotique est son meilleur dissolvant; les autres : l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, etc., l'attaquent lentement, surtout lorsqu'ils sont concentrés et chauds.

Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Alliages de Manganèse et d'Argent.

NUMÉROS et Mode de préparation	TENEUR en ARGENT	NATURE de la LIQUEUR D'ATTAQUE	COMPOSITION DU RÉSIDU Mn Ag		CALCULÉ pour MnAg ²
1. Alum ^{que} . .	10,15	HCl étendu.	19,75	79,85	Mn . . 20,30 Ag ² . . 79,70 100,00
2. B. » . .	11,48	Acide acétique 5 p. 100	19,83	80,05	
3. »	15,28	»	20,60	79,15	
I. direct. . . .	30,83	HCl 2 p. 100	20,88	79,39	Densité à 0°. 8,81 D. calculée. 10,39
2. A. Alum ^{que} .	40,25	»	20,95	78,91	
II. direct. . . .	50,38	Acide acétique	20,55	79,29	

ANALYSE. — Le dosage des éléments s'effectue sous la forme de chlorure d'argent et d'oxyde de manganèse. Après avoir dissous

l'alliage dans l'acide azotique, on sépare l'argent par l'acide chlorhydrique étendu et, dans la liqueur filtrée, on précipite le manganèse par le carbonate de sodium.

RÉSUMÉ. — 1° Par voie aluminothermique, j'ai préparé des alliages de manganèse et d'argent titrant jusqu'à 40,25 p. 100 d'argent.

2° En unissant directement les métaux, je suis arrivé à une teneur de 50,38 p. 100.

3° Épuisés par les acides dilués qui s'emparent du manganèse libre, ces alliages abandonnent un résidu formé de grains ou de fragments métalliques dans lesquels la teneur en argent monte et se maintient à un chiffre constant très voisin de 79,70 correspondant à MnAg^2 .

4° On peut donc conclure que les alliages d'argent et de manganèse contenant moins de 79,70 p. 100 d'argent sont formés par l'association de manganèse libre et du constituant MnAg^2 .

CHAPITRE V

Manganèse et Chrome.

Les alliages de chrome et de manganèse n'ont fait jusqu'ici l'objet d'aucune publication; cependant, les *ferrochromes*, qui entrent chaque jour davantage dans la pratique industrielle, contiennent toujours des quantités souvent très notables de manganèse, et la connaissance de l'état dans lequel ces métaux se trouvent dans les produits de la sidérurgie pourrait être d'un puissant secours aux métallurgistes.

PRÉPARATION. — En réduisant par l'aluminium en poudre des mélanges d'oxydes de chrome et de manganèse en proportions convenables, j'ai obtenu toute une série d'alliages titrant depuis 6,25 p. 100 jusqu'à 60,89 p. 100 de chrome.

Lorsque la proportion d'oxyde de chrome dans le mélange n'est pas trop élevée, la fusion de la masse s'obtient facilement même en opérant sur des quantités ne dépassant pas 400 grammes; au fur et à mesure que cette proportion augmente, il devient de plus en plus difficile de la réaliser suffisamment pour permettre à l'alliage de se séparer convenablement de la scorie. On arrive à augmenter la chaleur dégagée et à amener toute la masse à l'état fluide en ajoutant au mélange de l'anhydride chromique fondu et pulvérisé CrO_3 ou du bioxyde de manganèse.

L'amorce peut également être constituée par un mélange de cet anhydride chromique et d'aluminium fin en proportions théoriques; cependant, pour plus de commodité, on a généralement employé le mélange d'aluminium et de bioxyde de manganèse déjà indiqué, dont la conservation est plus aisée.

Voici, par exemple, quelques-unes des proportions employées :

Alliage n° 1 :

Oxyde de manganèse (Mn^3O^4) . . .	300 grammes
Oxyde de chrome Cr^2O^3	20 —
Aluminium.	85 —

Teneur de l'alliage en chrome : 6,25 p. 100.

Alliage n° 2 :

Oxyde de manganèse (Mn^3O^4) . . .	300 grammes
Oxyde de chrome (Cr^2O^3).	30 —
Aluminium.	95 —

Teneur de l'alliage en chrome : 10,15 p. 100.

Alliage n° 7 :

Oxyde de manganèse (Mn^3O^4). . .	300 grammes
Oxyde de chrome (Cr^2O^3)	90 —
Bioxyde de manganèse (MnO^2). . .	30 —
Aluminium fin.	105 —

Teneur en chrome de l'alliage : 31,07 p. 100.

Alliage n° 9 :

Oxyde de manganèse	200 grammes
Oxyde de chrome	200 —
Bioxyde de manganèse.	20 —
Anhydride chromique (1).	20 —
Aluminium.	110 —

Teneur de l'alliage en chrome : 60,89 p. 100.

Les divers alliages ainsi préparés offrent la composition suivante :

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5
Manganèse .	93,60	89,80	87,02	84,70	82,40
Chrome. . .	6,25	10,15	13,15	15,35	17,53
	99,85	99,95	100,17	100,05	99,93

(1) L'anhydride chromique dont il a été fait usage était obtenu par le procédé Duvilliers : Ed. DUVILLIERS, *Mémoire sur la préparation de l'acide chromique* (*Annales de chimie et de physique*, IV^e série, t. XXVIII, p. 260, année 1873).

	N° 6	N° 7	N° 8	N° 9
Manganèse . . .	78,45	68,42	61,70	38,75
Chrome	21,58	31,07	38,34	60,89
	<u>100,03</u>	<u>99,49</u>	<u>100,04</u>	<u>99,64</u>

PROPRIÉTÉS. — Ces alliages de manganèse et de chrome se présentent sous la forme de culots bien fondus et homogènes (1); ils ont l'aspect cristallin, très brillant, et sont d'autant plus fragiles qu'ils contiennent davantage de manganèse. Ils ne sont pas magnétiques.

L'air du laboratoire est sans action sur eux.

L'acide azotique les attaque mal, surtout lorsqu'ils sont riches en chrome; les acides usuels, acide chlorhydrique, acide sulfurique : même étendus, les dissolvent tous sans résidu; l'acide acétique est sans action sensible, même à chaud, sur les alliages contenant plus de 20 p. 100 de chrome; les autres sont plus ou moins attaqués à la longue.

Les carbonates alcalins, les azotates, le bisulfate de potasse, les attaquent au rouge avec formation de manganates, de chromates et de sulfates.

Les solutions salines, telles que l'acétate et le chlorure d'ammonium en solutions alcooliques ou aqueuses, agissent plus ou moins suivant la richesse en manganèse de l'alliage; l'action de l'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique a permis de séparer deux corps définis répondant aux formules Mn^6Cr et Mn^4Cr .

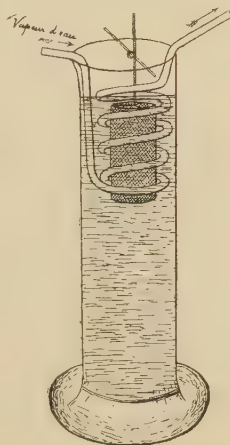
Alliage Mn^6Cr . — Il a été retiré des culots 1 et 2, contenant l'un 6,25 et l'autre 10,15 p. 100 de chrome, par une attaque ménagée à l'acétate d'ammoniaque.

Si l'on opère à chaud et sans précautions spéciales, il passe beaucoup de chrome dans les liqueurs d'attaque et les cristaux obtenus sont rongés, ce qui indique qu'ils ont été attaqués; si l'on opère à froid, l'attaque est très faible.

Pour tourner la difficulté et obtenir de jolis cristaux, j'ai employé le dispositif suivant, qui permet de les séparer du liquide d'attaque

(1) Dans quelques essais cependant il s'est séparé quelques nodules qui sont demeurés disséminés dans la scorie; leurs propriétés et leur composition sont les mêmes que celles du culot principal.

chaud au fur et à mesure de leur mise en liberté. A la partie supérieure d'une longue éprouvette à pied est suspendu un panier en toile de platine contenant des fragments de l'alliage à attaquer; un serpentín en verre entoure ce panier, il peut être parcouru par un courant de vapeur d'eau. L'éprouvette étant remplie d'une solution alcoolique d'acétate d'ammoniaque neutre à 10 p. 100, on fait passer le courant de vapeur d'eau. Dans ces conditions, la partie supérieure seule du liquide est chauffée et les fragments d'alliage qui y baignent sont vivement attaqués. En agitant le panier en platine qui les contient, on en fait échapper de fines lames cristallines qui tombent au fond de l'éprouvette dans le liquide froid, lequel est sans action sur elles; cette poussière cristalline recueillie est triturée quelques instants dans un mortier avec une solution chaude d'acétate neutre à 10 p. 100, qui enlève les dernières traces de manganèse libre. Lavée à l'alcool et l'éther et séchée à douce chaleur, elle accuse à l'analyse une composition voisine de Mn^6Cr .



Voici les chiffres obtenus :

CRISTAUX ISOLÉS de l'alliage n° 1 à 6,25 0/0 de Cr.		CRISTAUX ISOLÉS de l'alliage n° 2 à 10,25 0/0 de Cr.		CALCULÉ pour Mn^6Cr .	
Mn . . .	86,14	Mn . . .	86,50	Mn . . .	86,36
Cr . . .	13,12	Cr . . .	13,44	Cr . . .	13,64
	99,26		99,94		100,00

Comme vérification et pour m'assurer de la constance de la composition de cet alliage, je l'ai soumis longtemps à l'action de l'acétate d'ammoniaque; 1 gr. 45 de Mn^6Cr a été chauffé pendant quatre heures au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et contenant une solution alcoolique à 20 p. 100 d'acétate d'ammoniaque neutre. Dans ces conditions, il y a attaque de la matière, qui ne pesait plus à la fin de l'expérience que 0 gr. 57, ce qui correspond à une

attaque de 59 p. 100 environ. D'ailleurs la liqueur était fortement colorée en vert.

L'analyse de cet ultime résidu accuse encore la même richesse en chrome :

Manganèse	86,70
Chrome	<u>13,41</u>
	100,11

L'alliage Mn^6Cr se présente sous la forme de petites lamelles cristallines très brillantes. Sa densité à 0° est de 7,12, légèrement inférieure à la densité théorique 7,32; sa formation a donc lieu avec dilatation.

Il est inaltérable à l'air.

Le chlore l'attaque avant le rouge, avec incandescence. L'oxygène et le soufre agissent aussi, mais à une température plus élevée.

L'eau est sans action à 100°, la décomposition commence seulement vers 250°.

Les acides sulfurique, chlorhydrique, fluorhydrique, même étendus, le dissolvent totalement; avec l'acide azotique, l'attaque est pénible.

L'acide acétique sans effet à froid, agit lentement à l'ébullition, ainsi que l'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique concentrée.

Les carbonates alcalins agissent assez mal à l'état fondu, mais leur action devient très vive lorsqu'on ajoute des azotates.

Alliage Mn^4Cr . — Il a été retiré des culots 3, 4 et 5 contenant respectivement 13,15, 15,35, 17,53 p. 100 de chrome, toujours par une attaque à l'acétate d'ammoniaque.

Le culot, finement pulvérisé, est mis dans un mortier et trituré souvent pendant plusieurs jours au bain-marie dans l'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique à 10 p. 100. L'attaque, vive au début, s'arrête bientôt pour reprendre dès que l'on passe au pilon, et ce n'est qu'à la longue que la composition du résidu demeure constante.

On peut, au lieu de ce procédé toujours long et ennuyeux, opérer dans un tube à brome tournant horizontalement autour de son axe et mû par une petite turbine à eau (1).

(1) Ce dispositif a été imaginé par M. V. Auger.

On introduit dans cet appareil une fraction du culot finement pulvérisé en même temps que quelques fragments de la grosseur d'un pois qui, par leur frottement, faciliteront l'attaque; on ajoute une solution d'acétate d'ammoniaque neutre à 10 p. 100, et l'on chauffe à 70 ou 75°. L'attaque, vive au début, diminue bientôt; on change le liquide jusqu'à ce qu'il demeure sans action et l'on obtient finalement, après plusieurs heures de rotation, un résidu qui n'est plus attaqué par l'acétate d'ammoniaque, même en solution bouillante et concentrée: sa composition est très voisine de Mn^4Cr .

L'analyse a donné les chiffres suivants :

EXTRAIT du culot n° 3 à 13,15 p. 100 de Cr	EXTRAIT du culot n° 4 à 15,35 p. 100 de Cr	EXTRAIT du culot n° 5 à 17 p. 100 de Cr
Mn . . 80,50	Mn . . 80,84	Mn . . 80,85
Cr . . . 18,95	Cr . . . 18,85	Cr . . . 19,21
<u>99,45</u>	<u>99,69</u>	<u>100,06</u>

CALCULÉ
pour Mn^4Cr

Mn. . . . 80,88
Cr 19,12
<u>100,00</u>

L'alliage Mn^4Cr est constitué par une poudre cristalline brillante à peu près inaltérable à l'air. Sa densité à 0° est de 7,36, un peu supérieure à la densité théorique 7,27.

Vis-à-vis des divers réactifs, il se comporte comme Mn^6Cr , avec un peu plus d'énergie cependant vis-à-vis des oxydants.

Il résiste mieux, au contraire, à l'action des halogènes et s'il se dissout facilement dans les acides usuels, il est très peu attaqué par l'acide acétique et pas du tout par l'acétate d'ammoniaque, même en solutions concentrées et bouillantes, ce qui le différencie de Mn^6Cr qui est lentement dissous dans ces conditions.

Les autres culots, plus riches en chrome, ne sont pas attaqués par l'acétate d'ammoniaque, et les divers essais qui ont été tentés dans le

but d'isoler quelque constituant analogue aux précédents sont demeurés infructueux : ou bien le réactif n'agit pas, ou bien il dissout complètement l'alliage, et si l'on s'arrête avant la fin, on constate à l'analyse que la partie restante a une composition voisine du culot mis en expérience.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

Alliages de Manganèse et de Chrome.

N°	TENEUR en Cr	LIQUEUR D'ATTAQUE	COMPOSITION DU RÉSIDU		CALCULÉ
			Mn	Cr	
1	6,25	Acétate d'ammoniaque.	86,14	13,12	Mn ^e . . . 86,36
2	10,15	»	86,50	13,44	Cr . . . 13,63
					99,99
3	13,15	»	80,50	18,95	Mn ^e . . . 80,88 Cr . . . 19,11 99,99
4	15,35	»	80,84	18,85	
5	17,53	»	80,85	19,21	
6	21,58	Acide chlorhydrique.	Pas de résidu.		
7	31,07	»	»		
8	38,34	»	»		
9	60,89	»	»		

RÉSUMÉ et CONCLUSIONS. — Il résulte de ces expériences que les alliages de chrome et de manganèse contenant peu de chrome (jusqu'à 20 p. 100) sont formés de manganèse libre associé à l'un des deux constituants Mn^eCr ou Mn^eCr, que l'on peut isoler par un traitement convenable à l'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique.

MODE D'ANALYSE. — Ces alliages ont été analysés après attaque aux carbonates alcalins; pour avoir une action complète, il est bon d'ajouter un peu d'azotate et d'opérer sur une poudre impalpable; on transforme ainsi le chrome en chromate et le manganèse en manganate; on reprend par l'eau, on ajoute de l'alcool et on fait

bouillir. L'oxyde de manganèse ainsi précipité est lavé, séché et pesé (1).

La liqueur filtrée est acidifiée par l'acide chlorhydrique, réduite par l'acide sulfureux et traitée par l'ammoniaque. L'oxyde de chrome, bien lavé, est calciné et pesé.

(1) Il est prudent de redissoudre cet oxyde de manganèse dans l'acide chlorhydrique concentré et de traiter la liqueur étendue par l'hydrogène sulfuré, qui précipite souvent un peu de platine provenant du creuset. La liqueur, filtrée et bouillie, est traitée par le carbonate de soude et le manganèse précipité comme d'ordinaire.

CHAPITRE VI

Manganèse et Molybdène.

Les alliages de molybdène et de manganèse n'ont guère été étudiés jusqu'ici; en chauffant ensemble les métaux purs ou en réduisant par l'aluminium le mélange des oxydes, j'ai pu en obtenir toute une série titrant depuis 12,25 jusqu'à 75 p. 100 de molybdène.

L'oxyde dont il a été fait usage provenait de la calcination à l'abri de l'air du molybdate d'ammoniaque pur du commerce. Pour avoir exactement MoO_2 , il convient de terminer cette calcination dans l'hydrogène au-dessous de 400° ; en la prolongeant longtemps au rouge vif, on obtient le métal sous forme de poudre grise.

PROPRIÉTÉS. — Quel que soit leur mode de préparation, les alliages de molybdène et de manganèse se présentent sous la forme de lingots ou de culots généralement bien fondus et homogènes. Ils sont durs et cassants, au point que certains rayent le verre avec facilité et qu'ils se réduisent en poussière sous le marteau; leur dureté augmente d'ailleurs avec leur teneur en molybdène. Leur section est grenue et de couleur blanc d'argent. Ils ne sont pas magnétiques.

L'air est sans action, et ils résistent longtemps aux vapeurs acides du laboratoire.

L'acide azotique concentré les dissout rapidement, il en est de même de l'acide étendu; la liqueur, brune à froid, jaunit à chaud et il se dépose de l'acide molybdique. L'acide sulfurique concentré et bouillant, le bisulfate de potasse en fusion, ainsi que l'azotate, les dissolvent aussi complètement.

L'acide chlorhydrique étendu les attaque à froid avec formation de liqueurs brunes lorsqu'ils sont pauvres en molybdène; avec les alliages qui en contiennent plus de 50 p. 100 environ, l'action est plus nette,

le manganèse seul se dissout et le résidu, constitué par une poudre métallique brillante et cristalline, renferme tout le molybdène. L'étude de ces résidus m'a permis de conclure à l'existence de deux alliages définis répondant à des formules simples: $MnMo^2$ renfermant 77,73 p. 100 de molybdène et $MnMo$ en renfermant 63,57 p. 100; insolubles tous deux dans l'acide chlorhydrique assez concentré et bouillant.

L'acide acétique étendu et froid attaque vivement les alliages qui contiennent beaucoup de manganèse; il est au contraire sans action sur ceux qui en renferment moins de 63 p. 100. Ici encore l'attaque est toujours incomplète, et si l'on emploie l'acide cristallisable en solution alcoolique étendue (de 1 à 5 p. 100), les résidus sont nettement métalliques. Cet agent m'a permis de séparer trois alliages définis: Mn^2Mo renfermant 46,61 p. 100 de molybdène; Mn^4Mo en renfermant 30,38 p. 100 et enfin Mn^6Mo à 22,54 p. 100 de Mo.

Alliage Mn^6Mo . — Il a été retiré de cinq culots titrant de 12,25 à 18,78 p. 100 de molybdène.

	1* (1)	2	3	4*	5
Manganèse . . .	12,25	14,25	15,18	17,15	18,78
Molybdène . . .	87,70	84,64	84,40	81,95	81,12
	<u>99,95</u>	<u>98,89</u>	<u>99,58</u>	<u>99,00</u>	<u>99,90</u>

Lorsqu'on les traite par l'alcool acétique (à 2 ou 5 p. 100 d'acide environ) l'attaque, vive au début, ne tarde pas à se ralentir, et si on a eu soin de pulvériser finement l'alliage elle est terminée en quelques heures à une douce chaleur. Le résidu, trituré au mortier d'agate, est traité de nouveau, au voisinage de l'ébullition, par l'alcool acétique plus concentré (10 à 15 p. 100 d'acide), qui dissout les dernières traces de manganèse libre.

Lavé à l'alcool et l'éther, puis séché à une douce chaleur, ce résidu correspond à peu près exactement à Mn^6Mo .

Si au lieu de faire agir le réactif sur l'alliage en poudre on prend des petits fragments, l'attaque se prolonge et elle n'est terminée quelquefois qu'au bout d'un temps assez long. Les fragments métalliques conservent leur forme, *mais si l'on vient à essayer de les broyer, on*

(1) Les alliages marqués d'un astérisque sont ceux obtenus par voie directe.

constate qu'ils s'effritent sous le moindre effort en une poussière cristalline formée de lamelles légère; cette poudre résiduaire pilée au mortier d'agate et reprise par le réactif plus concentré correspond encore à la formule Mn^6Mo .

Voici les nombres trouvés, avec divers échantillons correspondant à chacun des culots :

	1*	2	3	4*	5	Calculé pour Mn^6Mo
Mn . .	78,09	78,20	77,41	77,65	78,17	77,46
Mo . .	21,97	22,14	22,50	22,12	22,03	22,54
	100,06	100,34	99,91	99,77	100,20	100,00

Le corps Mn^6Mo se présente sous la forme d'une poudre métallique formée de petites lames brillantes; sa densité prise à 0° est inférieure à la densité théorique: 7,28 au lieu de 7,50. Il n'est pas magnétique.

Le chlore commence à l'attaquer dès la température ordinaire en lui faisant perdre son brillant; vers 350° il se forme quelques vapeurs rougeâtres; enfin, au rouge vif, il y a incandescence et production d'une masse brune fondue qui reste dans la nacelle.

L'oxygène agit seulement au rouge naissant avec une brusque incandescence, sans que l'on ait remarqué auparavant la moindre trace d'oxydation. Le soufre agit de même, mais moins énergiquement.

L'eau est sans action à 100°, et on a pu maintenir longtemps ce corps dans un ballon avec de l'eau à l'ébullition sans qu'il se dégage aucune trace d'hydrogène. En faisant passer un courant de vapeur sur cet alliage dans un tube chauffé sur une grille à gaz et muni d'un tube abducteur se rendant sous une cuve à eau, on constate que la décomposition commence vers 250°, mais très lentement; elle augmente ensuite avec la température et est surtout nette au rouge sombre. Les acides fluorhydrique et chlorhydrique, même étendus, attaquent vivement ce corps, il en est de même de l'acide sulfurique, mais son meilleur dissolvant est l'acide azotique.

L'acide acétique étendu et froid est sans action, il agit lentement à chaud, lorsqu'il est suffisamment concentré.

Les carbonates alcalins l'attaquent avec incandescence dès le rouge sombre, ainsi que l'azotate et le bisulfate de sodium ou de potassium.

(¹) Les alliages marqués d'un astérisque sont obtenus directement.

Les alcalis en fusion, en présence de l'air, donnent des molybdates et des manganates, mais l'action n'est totale qu'avec le corps porphyrisé.

Avec le chlorate de potassium en fusion tranquille il y a presque explosion.

Alliage Mn⁴Mo. — Il a été extrait de quatre culots titrant de 22,85 à 29,64 p. 100 de molybdène (1) :

	6*	7	8*	9
Manganèse. . .	22,85	23,70	27,15	29,64
Molybdène. . .	<u>77,05</u>	<u>76,15</u>	<u>72,60</u>	<u>69,88</u>
	99,90	99,85	99,75	99,52

Il suffit de les épuiser par l'alcool acétique à 5 p. 100 ; généralement on ne dissout que du manganèse et tout le molybdène se retrouve dans le résidu insoluble. On favorise l'action en triturant l'alliage réduit en poudre dans un mortier avec le réactif chaud. Le résidu ne doit plus s'attaquer dans l'alcool acétique à 25 p. 100 et bouillant. Il correspond alors à Mn⁴Mo.

Voici quelques-uns des chiffres obtenus pour les résidus correspondant aux quatre culots essayés.

	1	2	3	4	Calculé pour Mn ⁴ Mo.
Mn . .	68,05	69,24	69,05	70,15	69,62
Mo . .	<u>31,30</u>	<u>30,24</u>	<u>30,80</u>	<u>30,90</u>	<u>30,38</u>
	99,35	99,48	99,85	101,05	100,00

PROPRIÉTÉS. — Mn⁴Mo se présente sous la forme d'une poudre métallique non magnétique formée de grains brillants très fins. Sa densité à 0° est de 7,85, supérieure à la densité théorique 7,62 ; il se produit donc avec contraction.

Le chlore l'attaque déjà à la température ordinaire et le ternit, l'incandescence se produit au-dessous du rouge ; l'oxygène et le soufre agissent aussi vers 500° avec incandescence, mais sans action préalable.

L'eau n'agit que vers 250° et surtout au rouge.

(1) Les alliages marqués d'un astérisque sont obtenus directement.

Les divers acides usuels et les sels en fusion ont une action analogue à celle qu'ils exercent sur le précédent; la potasse en fusion cependant paraît l'attaquer mieux.

L'acide acétique en solution alcoolique à 50 p. 100 et bouillant est sans effet, ce qui le distingue de Mn^eMo , qui est légèrement attaqué dans ces conditions.

Alliage Mn^eMo . — On l'a rencontré dans divers culots titrant de 35,11 à 43,94 p. 100 de molybdène :

	10	11	12	13
	—	—	—	—
Mn . . .	64,70	60,80	60,40	56,06
Mo . . .	35,11	39,25	39,50	43,80
	<u>99,81</u>	<u>100,05</u>	<u>99,90</u>	<u>99,86</u>

On l'extrait facilement par un traitement à l'acide acétique alcoolique, en terminant par un broyage en présence du réactif plus concentré et chaud.

Voici quelques-uns des chiffres trouvés à l'analyse :

	10	11	12	13	Calculé pour Mn^eMo .
	—	—	—	—	—
Mn . . .	53,15	53,20	52,89	53,31	53,39
Mo . . .	46,53	47,03	46,91	46,25	46,61
	<u>99,68</u>	<u>100,23</u>	<u>99,80</u>	<u>99,57</u>	<u>100,00</u>

PROPRIÉTÉS. — Ce corps est constitué par une poudre métallique gris d'acier brillante, non magnétique. Il est formé avec contraction, sa densité à 0° est de 8,37, supérieure à la densité théorique 7,91.

Le chlore se comporte vis-à-vis de lui comme avec les précédents.

Avec l'oxygène et le soufre, l'action est moins énergique et il n'y a presque pas d'incandescence, de même avec les sels en fusion qui ont une action oxydante.

Les acides usuels le dissolvent rapidement, sauf l'acide acétique qui, même concentré et bouillant, est sans action.

Alliage MnMo. — Il a été retiré de sept culots titrant de 47,95 à 59,25 p. 100 de molybdène.

	14	15	16	17	18	19	20
	—	—	—	—	—	—	—
Mn . . .	50,50	51,63	49,52	48,65	46,01	46,92	40,40
Mo . . .	48,95	47,37	50,38	52,30	53,05	53,08	59,25
	<u>99,45</u>	<u>99,00</u>	<u>99,90</u>	<u>100,95</u>	<u>99,06</u>	<u>100,00</u>	<u>99,65</u>

Traités les uns par l'acide acétique plus ou moins concentré, les autres par l'acide chlorhydrique étendu, ils abandonnent un résidu insoluble dans un excès de réactif et dont la composition est toujours voisine de MnMo.

Les chiffres suivants ont été obtenus en analysant divers résidus correspondant à chacun des culots précédents :

	14	15	16	17	18	19	20
	—	—	—	—	—	—	—
Mn . . .	36,83	36,00	37,25	37,11	35,83	36,66	37,08
Mo . . .	63,26	63,60	62,15	63,15	63,52	62,95	63,05
	<u>100,09</u>	<u>99,60</u>	<u>99,40</u>	<u>100,26</u>	<u>99,35</u>	<u>99,61</u>	<u>100,13</u>

Calculé pour MnMo.

Mn	36,42
Mo	63,58
	<u>100,00</u>

PROPRIÉTÉS. — L'alliage défini MnMo est une poudre gris d'acier, très fine et très lourde; sa densité prise à 0° est de 8,60, très notablement supérieure à sa densité théorique 8,23. Il n'est pas magnétique.

L'air est sans action sur lui; l'oxygène et le soufre l'attaquent sans incandescence au rouge sombre; le chlore, à la même température, donne d'abondantes vapeurs rouges de chlorure de molybdène. Les sels en fusion agissent plus facilement que sur les précédents. L'eau a une action très faible même au rouge.

L'acide sulfurique étendu, les acides chlorhydrique et fluorhydrique à 20 ou 25 p. 100 sont sans action, même à chaud; l'acide acétique concentré et bouillant n'agit pas non plus. L'acide azotique au

contraire le dissout complètement avec formation d'acide molybdique à chaud.

Alliage MnMo². — Il a été isolé de trois culots titrant de 64,70 à 72,27 p. 100 de molybdène.

	21	22	23
Manganèse.	35,30	29,71	27,31
Molybdène.	64,50	70,20	72,27
	99,80	99,91	99,58

En faisant agir l'acide chlorhydrique étendu d'abord, puis de plus en plus concentré, et en passant plusieurs fois au pilon, il ne se dissout que du manganèse et tout le molybdène se retrouve dans le résidu insoluble.

Voici les chiffres obtenus dans l'analyse de ces résidus :

	21	22	23	Calculé pour MnMo ² .
Manganèse . .	22,39	21,78	21,87	22,26
Molybdène . .	77,60	78,15	77,76	77,74
	99,99	99,93	99,63	100,00

PROPRIÉTÉS. — Il se présente sous l'aspect d'une poudre métallique gris d'acier à grains très fins, formée avec une contraction notable, sa densité à 0°, 8,70, étant supérieure à la densité calculée, 8,59. Il n'est pas magnétique.

L'air est sans action.

Le chlore l'attaque au-dessous du rouge sans incandescence et avec formation d'abondantes fumées rougeâtres de chlorure de molybdène ; l'oxygène et le soufre agissent vers 600° ; l'eau est sans action, même à cette température.

Il est absolument insoluble dans les acides chlorhydrique et fluorhydrique et n'est dissous que par l'acide sulfurique concentré et bouillant et l'acide azotique, même étendu et froid.

Les bisulfates, les azotates et les carbonates alcalins en fusion l'attaquent au rouge, souvent avec incandescence. Avec le chlorate, la réaction est presque explosive.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS. — Il résulte de ces expériences que les alliages de molybdène et de manganèse sont généralement formés

par du manganèse associé à un constituant défini de formule simple.



Les trois premiers de ces corps, insolubles dans l'acide acétique, peuvent être séparés des alliages qui les contiennent par un traitement convenable au moyen de ce réactif en solution alcoolique.

Les deux autres, insolubles dans l'acide chlorhydrique, peuvent de même être isolés par un traitement analogue.

Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Résumé des alliages de Manganèse et de Molybdène.

TENEUR DU CULOT en Mo	NATURE DE LA LIQUEUR d'attaque	COMPOSITION		FORMULE CORRESPONDANTE	DENSITÉ à 0°	DENSITÉ calculée
		Mn	Mo			
12,25*	Acide acétique alcool...	78,09	21,97	$Mn^6Mo :$ Mn . . 77,46 Mo . . 22,54 100,00	7,28	7,50
14,25		78,20	22,14			
15,18		77,41	22,60			
17,15*		77,65	22,12			
18,78		78,17	22,03			
22,85*	Acide acétique alcool...	68,05	31,30	$Mn^4Mo :$ Mn . . 69,62 Mo . . 30,38 100,00	7,85	7,62
23,70*		69,24	30,24			
27,15*		69,05	30,80			
29,64		70,15	30,90			
35,11	Acide acétique alcool...	53,15	46,53	$Mn^2Mo :$ Mn . . 53,39 Mo . . 46,61 100,00	8,37	7,91
39,25		53,20	47,03			
39,50		52,89	46,91			
43,80		53,31	46,25			
47,37	HCl 5 0/0.....	36,83	63,26	$MnMo :$ Mn . . 36,42 Mo . . 63,58 100,00	8,60	8,23
48,95		36,00	63,60			
50,38	Acide acétique 15 0/0..	37,25	62,15			
52,30		37,11	63,15			
53,05		35,83	63,52			
53,08	HCl 5 0/0.....	36,66	62,95	100,00		
59,25		37,08	63,05			
64,50	HCl 10 0/0.....	22,39	77,60	$MnMo^2 :$ Mn . . 22,26 Mo . . 77,74 100,00	8,70	8,59
70,20		21,78	78,15			
72,27		21,87	77,76			

* Les alliages marqués d'un astérisque sont ceux obtenus par action directe.

ANALYSE. — Après s'être assuré par une analyse qualitative soignée de l'absence de toute impureté : aluminium, fer et silicium en particulier, on dissout la prise d'essai (0 gr. 2 à 0 gr. 4) dans l'acide azotique étendu, on évapore à sec au bain-marie, on y ajoute quelques gouttes d'acide et on étend d'eau. On a ainsi transformé le molybdène en acide molybdique et le manganèse en azotate. En faisant agir alors le carbonate de sodium en excès (et quelques décigrammes de bioxyde de sodium pur pour empêcher toute réduction), le manganèse se précipite sous forme de carbonate; on fait bouillir et on filtre, en prenant toutes les précautions indiquées pour le dosage du manganèse à l'état de carbonate.

Quant à la solution renfermant le molybdate alcalin, on la neutralise par l'acide azotique et on précipite le molybdène à l'état de molybdate mercurieux que l'on recueille sur filtre taré. On en prend ensuite la majeure partie que l'on introduit dans une nacelle de porcelaine tarée pour être réduit par l'hydrogène au-dessous de 400° jusqu'à poids constant; on a ainsi l'oxyde de molybdène MoO_2 que l'on pèse; par un calcul simple, on obtient le poids correspondant au molybdate mercurieux total.

Toutes les analyses ont été effectuées par cette méthode et ont donné les meilleurs résultats.

La séparation du molybdène au moyen de l'hydrogène sulfuré et son dosage en sulfure, préconisés par quelques auteurs, sont beaucoup plus longs et ont donné des résultats moins exacts.

CHAPITRE VII

Vanadium et Manganèse.

En raison de la difficulté d'obtenir du vanadium métallique pur, ses alliages avec le manganèse ont été préparés uniquement par l'aluminothermie, en faisant agir l'aluminium en poudre sur des mélanges des oxydes en proportions convenables.

L'oxyde de vanadium provenait du vanadate d'ammoniaque pur du commerce, calciné à l'abri de l'air et réduit longuement dans l'hydrogène à la température du rouge sombre.

Voici les proportions de matières qui ont été mises en œuvre :

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
Ox. de manganèse . . .	300 gr.	300 gr.	300 gr.	300 gr.
Ox. de vanadium . . .	10	20	30	50
Aluminium	80	85	90	85
	N° 5	N° 6	N° 7	N° 8
Ox. de manganèse . . .	300 gr.	300 gr.	300 gr.	250 gr.
Ox. de vanadium . . .	60	60	80	150
Aluminium	90	95	100	120

La réaction marche généralement bien, et les alliages formés sont bien fondus et exempts de scorie. Ils offriraient la composition suivante :

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6	N° 7	N° 8
Mn . .	94,50	88,63	87,16	87,01	84,08	81,00	70,50	54,34
Va. . .	5,28	10,51	11,64	12,60	17,84	18,50	29,25	45,29
	99,78	99,14	98,80	99,61	101,92	99,50	99,75	99,63

PROPRIÉTÉS. — Les alliages de manganèse et de vanadium se présentent sous la forme de culots homogènes, très cassants et à section brillante et grenue. Ils ne sont point magnétiques.

Ils résistent assez bien à l'action de l'air, et ce n'est qu'à la longue que l'on peut s'apercevoir d'un commencement d'oxydation; ils brunissent alors par plaques par suite de la formation d'oxyde de manganèse.

Les acides usuels, tels que l'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique, les attaquent d'autant mieux que leur teneur en vanadium est plus faible. L'action est généralement complète.

L'acide acétique agit sur les alliages riches en manganèse et est sans effet sur les autres; les n^{os} 1, 2, 3, 4, 5, par exemple, sont vivement attaqués dès la température ordinaire; le n^o 7, au contraire, résiste parfaitement même à chaud.

L'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique attaque les trois premiers et est sans action sur les autres.

L'action de ces derniers agents permet d'isoler deux constituants définis répondant aux formules Mn^6Va et Mn^4Va .

Alliage Mn^6Va . — Il a été retiré des alliages 2, 3 et 4 titrant respectivement 10,51, 11,64 p. 100 et 13,60 p. 100 de vanadium. Il suffit de les attaquer par l'acide acétique alcoolique étendu (à 5 p. 100 d'acide cristallisable) ou par l'acétate d'ammoniaque alcoolique à 10 p. 100. L'action, vive au début, se ralentit bientôt, puis cesse malgré l'addition de nouvelles doses de réactif. Le résidu, repris plusieurs fois par l'acide acétique de plus en plus concentré qui enlève les dernières traces du manganèse libre, lavé à l'alcool et l'éther, et séché dans l'hydrogène à douce chaleur, a finalement une composition fixe et voisine de Mn^6Va .

RÉSIDU extrait de l'alliage n ^o 2 à 10,51 p. 100 de Va.		RÉSIDU extrait de l'alliage n ^o 3 à 11,64 p. 100 de Va.		CALCULÉ pour Mn^6Va
I	II	I	II	
Mn . . 87,14	86,25	Mn. . 85,65	86,19	Mn . . 86,55
Va. . 12,52	13,35	Va. . 13,89	13,50	Va. . . 13,45
99,66	99,60	99,54	99,69	100,00

Quant au culot n° 4, dont la composition est très voisine de Mn^6Va , il s'attaque mal dans l'acide acétique; à la longue cependant il se dissout, mais il passe beaucoup de vanadium dans la liqueur et la composition du résidu demeure à peu près constante. On a fait bouillir, trois jours, environ 10 grammes de cet alliage en poudre fine avec de l'alcool acétique à 15 p. 100, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; au bout de ce temps, le résidu, très propre et cristallin, est analysé, puis remis en attaque encore pendant trois jours. Son poids, qui s'était réduit à 6 grammes après la première action, n'est plus que de 3 grammes après les six jours. Les analyses ont donné les chiffres suivants :

	RÉSIDU après 3 jours		RÉSIDU après 6 jours		CALCULÉ pour Mn^6Va
	I	II	I	II	
Mn . .	84,87	86,11	84,55	85,25	86,55
Va . .	14,37	13,52	14,93	15,01	13,45
	<u>99,24</u>	<u>99,63</u>	<u>99,48</u>	<u>100,26</u>	<u>100,00</u>

REMARQUE. — Ces nombres sont un peu forts en vanadium, surtout après la deuxième attaque; il est probable que ce culot contient de petites quantités de l'alliage suivant, Mn^4Va , moins attaquant et qui se concentre par conséquent dans le résidu.

Alliage Mn^4Va . — Il a été retiré des culots 5 et 6, par un traitement à l'acide acétique alcoolique à 30 p. 100 d'acide et plusieurs broyages au mortier d'agate; finalement le résidu correspond à peu près exactement à la formule.

	RÉSIDU extrait du culot 5 à 17,84 p. 100 de Va		RÉSIDU extrait du culot 6 à 18,50 p. 100 de Va		CALCULÉ pour Mn^4Va
	I	II	I	II	
Mn . .	81,01	81,25	80,91	»	81,01
Va. . .	18,11	19,55	19,35	20,01	18,91
	<u>100,11</u>	<u>100,70</u>	<u>100,25</u>		<u>100,00</u>

REMARQUE. — Les analyses II correspondent à des résidus obtenus par des actions prolongées, au cours desquelles près de la moitié du

produit a été attaqué; malgré cela la composition du résidu varie peu; les chiffres un peu forts en vanadium, que l'on obtient seulement dans ce cas, peuvent être attribués comme précédemment à la présence de petites quantités d'alliages supérieurs.

Quant aux autres culots plus riches en vanadium, l'acide acétique est sans action sur eux et les acides plus forts les dissolvent complètement sans qu'il soit possible d'obtenir de résidus offrant quelque fixité dans leur composition.

PROPRIÉTÉS. — Ces constituants se présentent sous la forme de poudres cristallines très brillantes, non magnétiques et peu altérables à l'air. A 0°, la densité de Mn^6Va est de 7,24 (densité calculée 7,09) et celle de Mn^4Va de 7,12 (densité théorique 6,93); leur formation a donc lieu avec une notable contraction.

L'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique, les dissolvent rapidement à froid; l'acide acétique a une action beaucoup moindre, surtout sur Mn^4Va qui n'est que très peu attaqué à la longue. L'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique étendue est sans effet.

Le chlore et l'oxygène agissent dès le rouge avec incandescence; les carbonates et les azotates alcalins fondus les dissolvent aussi rapidement.

Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant.

Alliages de Manganèse et de Vanadium.

TENEUR du culot en Va	NATURE de la Liquueur d'attaque	COMPOSITION du résidu Mn Va	FORMULE	D ₀	D calculée
5,28	Acide acétique alcoolique	Pas de résidu.			
10,51	Id.	86,25 13,35	Mn^6 86,55 Va 13,45 100,00	7,24	7,09
11,64	Id.	86,19 13,50			
12,60	Id.	87,41 13,52			
17,84	Id.	81,25 »	Mn^4 81,09 Va 18,91 100,00	7,12	6,93
18,50	Id.	80,91 20,01			
29,25	HCl étendu	Solution complète			
45,29	Id.	Id.			

ANALYSE. — Après avoir dissous l'alliage dans l'acide azotique concentré, on évapore à sec, on reprend par l'eau et on ajoute du carbonate de soude en excès. La liqueur contient du vanadate alcalin et le précipité est constitué par du carbonate de manganèse retenant de petites quantités de vanadium; après l'avoir filtré et calciné, on le reprend dans un creuset d'argent par un peu de potasse pure additionnée de bioxyde de sodium; après fusion, la masse est traitée par l'eau, le manganate réduit par un peu d'alcool et la liqueur filtrée jointe à la première.

Ces liqueurs, acidifiées par l'acide azotique et neutralisées par l'ammoniaque, sont traitées par une solution de nitrate mercurieux pour précipiter le vanadium à l'état de vanadate mercurieux, qui, calciné au contact de l'air, donne de l'anhydride vanadique fondu V_2O_5 , que l'on pèse.

L'oxyde de manganèse redissous dans l'acide chlorhydrique est précipité, comme d'ordinaire, par le carbonate de soude et pesé à l'état d'oxyde salin.

CHAPITRE VIII

Alliages du Manganèse avec le Nickel et le Cobalt

Le cobalt et le nickel sont généralement associés dans leurs minerais, et il est assez difficile de les trouver dans le commerce absolument exempts l'un de l'autre ⁽¹⁾, aussi leur séparation et leur purification ont-elles été effectuées au laboratoire même; après divers essais, c'est la méthode à l'azotite de potassium, appliquée dans des conditions spéciales, qui a donné les meilleurs résultats.

Quant à la préparation des alliages, elle a été faite soit par l'aluminothermie, soit directement par fusion des métaux mélangés.

I. — Manganèse et Cobalt.

La première méthode demande à être appliquée avec précautions, car la réduction de l'oxyde de cobalt par l'aluminium est très énergique, et lorsque le mélange en contient une trop grande proportion, il est souvent projeté hors du creuset. On obtient de bons résultats en remplaçant une partie de l'oxyde par du métal en poudre provenant de sa réduction par l'hydrogène.

Trois alliages ont été ainsi préparés en employant les proportions suivantes de matières :

Alliage n° 1 :

Oxyde de manganèse	300 grammes
Oxyde de cobalt.	45 —
Aluminium.	95 —

Teneur en cobalt : 18,40 p. 100.

(1) Depuis quelques années, l'usine d'essais de Smithwick produit des quantités notables de nickel pur exempt de cobalt et provenant de la décomposition du nickel carbonyle. (Procédé du Dr Mond.)

Alliage n° 2 :

Oxyde de manganèse	300 grammes
Cobalt métallique	40 —
Aluminium	85 —

Teneur en cobalt : 29,27 p. 100.

Alliage n° 3 :

Oxyde de manganèse.	300 grammes
Cobalt métallique	25 —
Aluminium.	85 —

Teneur en cobalt : 14,64 p. 100.

En fondant ensemble au four Schloesing les métaux en poudre fortement comprimés, j'ai préparé deux autres alliages contenant :

ALLIAGE N° 4		ALLIAGE N° 5	
—		—	
Cobalt. . . .	22,51	Cobalt. . . .	39,51
Manganèse. ✓	77,37	Manganèse. .	60,30

PROPRIÉTÉS. — Les alliages de manganèse et de cobalt obtenus par l'un ou l'autre des procédés précédents possèdent des propriétés semblables. Ils se présentent sous la forme de culots ou de lingots bien fondus et homogènes, d'autant plus cassants et fragiles qu'ils contiennent davantage de manganèse. Leur section est conchoïdale et couleur blanc d'argent; très brillante lorsqu'elle est fraîche, dans la suite elle prend une teinte mordorée provenant d'une légère oxydation; à part cela, ils sont peu altérables à l'air.

Ils sont peu magnétiques.

Les acides usuels : acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide azotique, acide fluorhydrique, les attaquent vivement et les dissolvent sans résidu, il en est de même de certaines solutions salines, comme le chlorure d'ammonium.

Avec l'acide acétique en solution alcoolique très étendue ou l'acétate d'ammoniaque en solution également alcoolique, on peut cependant arriver à dissoudre presque exclusivement le manganèse et à con-

centrer le cobalt dans le résidu ; je citerai les essais suivants parmi les plus nets et les plus concluants.

Essai sur l'alliage n° 1 à 18,40 p. 100 de cobalt. — Un poids déterminé (6 gr. 45) de l'alliage, réduit en poussière au mortier d'abich, est mis en attaque dans un matras avec 250 centimètres cubes d'alcool et 25 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. L'attaque commence à froid et on la continue ainsi vingt-quatre heures, en faisant passer un courant d'hydrogène pour éviter toute oxydation. Au bout de ce temps, l'attaque ne se produisant plus, on chauffe légèrement de façon à la ranimer ; la liqueur se colore alors peu à peu en rose, ce qui indique la présence du cobalt, que l'on vérifie d'ailleurs à l'hydrogène sulfuré. On arrête l'opération et le résidu, lavé à l'alcool et l'éther, est séché à la température ordinaire dans un courant d'hydrogène, car il est éminemment pyrophorique et brûle dès qu'il est mis au contact de l'air.

C'est une poudre métallique formée de lamelles légères souvent un peu oxydées ; son poids est de 0 gr. 45, correspondant à un rendement de 8 p. 100 environ. D'ailleurs, la liqueur d'attaque contient toujours des proportions notables de cobalt même lorsque l'action a eu lieu exclusivement à froid.

L'analyse donne pour ce résidu :

Cobalt	61,30
Manganèse	31,45
Manque	7,25
	100,00

Un autre essai, effectué avec de l'acide à 5 p. 100 seulement et sans chauffer, mais en passant plusieurs fois au pilon, a donné un résidu plus riche en cobalt :

Cobalt	76,29
Manganèse	12,05
Manque	11,66
	100,00

REMARQUE. — Ces pertes de 7 p. 100 et de 11 p. 100 que l'on remarque dans ces deux analyses correspondent à l'oxygène. Au cours des

attaques, en effet, et malgré les précautions prises, il y a toujours formation de petites quantités d'oxyde de cobalt qui donnent d'ailleurs au résidu un aspect noirâtre. Chauffés au rouge sombre dans un courant d'hydrogène, ces résidus perdent cette apparence, ils acquièrent l'aspect métallique et donnent des chiffres exacts à l'analyse.

Essais sur l'alliage n° 2 à 29,27 p. 100 de cobalt. — Des essais analogues ont été effectués sur le n° 2. Avec l'acide acétique, on obtient un résidu assez faible, mais peu oxydé et assez riche en cobalt :

Cobalt.	89,82
Manganèse.	7,25
Oxygène.	2,93
	100,00

Dans tous les cas, si l'on poursuivait l'action, on arriverait à la longue à une solution complète.

Essais sur le n° 3 à 14,64 p. 100 de Co. — J'ai pensé qu'un alliage contenant davantage de manganèse donnerait de meilleurs résultats et c'est dans ce but que celui-ci a été préparé.

L'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique à 10 p. 100 l'attaque assez énergiquement à froid, et il passe peu de cobalt dans la liqueur.

Une expérience a alors été effectuée sur 20 grammes, dans un ballon parcouru par un courant d'hydrogène et entouré d'un mélange réfrigérant pour modérer la réaction. Au bout de trois jours et après avoir chaque matin passé le résidu au mortier d'agate en présence du réactif et autant que possible à l'abri de l'air, on considère l'action comme terminée, et le résidu, lavé et séché dans l'hydrogène, est réduit dans ce même gaz au rouge. Il se présente sous la forme de petites lamelles métalliques gris d'acier assez légères. Poids : 1 gr. 25.

Il donne à l'analyse les chiffres suivants :

Manganèse.	5,45
Cobalt.	94,80
	100,25

Un autre essai, effectué dans des conditions analogues, mais dans

un appareil tournant, a fourni un résidu semblable très peu oxydé qui, après réduction, a donné comme composition :

Manganèse	93,75
Cobalt.	6,16
	99,91

Essais sur les alliages 4 et 5. — Des essais effectués sur les échantillons 4 et 5 préparés directement ont donné des résultats équivalents ; suivant la façon dont l'attaque est conduite, les résidus sont plus ou moins abondants et plus ou moins oxydés ; leur teneur en manganèse varie aussi, et il n'a pas été possible de l'amener à être inférieure à 5 p. 100.

Malgré cela, je ne pense pas que l'on ait affaire à une combinaison de manganèse et de cobalt ; outre que la formule correspondante, MnCo^{20} est un peu étrange, la difficulté d'obtenir ces résidus, jointe au peu de fixité de leur titre en cobalt, conduit à rejeter cette hypothèse. Il est plus probable que l'on se trouve ici en présence de quelque mode d'assemblage physique de ces métaux rendant leur séparation difficile.

II. — Manganèse et Nickel.

Les alliages de manganèse et de nickel ont été très peu étudiés jusqu'ici, tout récemment cependant M. Guillet (1) a déterminé leurs points de transformation.

J'ai préparé toute une série de ces corps soit en réduisant le mélange des oxydes par l'aluminium, soit en chauffant les métaux purs.

Dans le premier cas il faut prendre garde, comme pour les alliages de cobalt, à la facilité de réduction de l'oxyde et, dans la préparation des alliages riches, le remplacer par le métal réduit.

Voici les proportions mises en œuvre dans deux préparations :

Alliage n° 1 :

Oxyde de manganèse	300 grammes
Oxyde de nickel	20 —
Nickel métallique.	30 —
Aluminium	90 —

Teneur en nickel : 26,15 p. 100.

(1) LÉON GUILLET, *Les alliages métalliques*, p. 1046.

Alliage n° 2 :

Oxyde de manganèse	300 grammes
Oxyde de nickel	40 —
Nickel réduit.	30 —
Aluminium	90 —

Teneur en nickel: 34,22 p. 100.

Au four Schloësing, en fondant les métaux en poudre comprimés, j'ai obtenu deux autres alliages titrant 15,06 et 41,40 p. 100 de nickel.

PROPRIÉTÉS. — A l'inverse de ceux de cobalt, les alliages de manganèse et de nickel sont *malléables*, ils se laissent limer facilement et leur aspect rappelle celui du nickel. Leur magnétisme est d'autant plus prononcé qu'ils contiennent davantage de nickel.

Ils sont peu altérables à l'air.

Les acides usuels les dissolvent complètement et l'attaque est très vive, même à froid, avec les alliages riches en manganèse. Leur étude chimique est rendue plus difficile par suite de leur malléabilité; on ne peut pas les piler comme on l'a fait pour ceux de cobalt et il faut, pour les diviser, avoir recours à la lime.

Essais sur l'alliage n° 1 à 26,15 p. 100 de nickel. — Un poids déterminé, 12 gr. 90 de cet alliage en limaille fine, a été mis en attaque par l'alcool acétique à 10 p. 100, dans un ballon parcouru par un courant d'hydrogène. Au bout de vingt-quatre heures, à une douce chaleur, la liqueur est colorée en vert et l'attaque ne se produit plus. Le résidu, pesé après avoir été lavé, est séché dans l'hydrogène, *car il est éminemment pyrophorique*; son poids est de 2 gr. 55, correspondant à un rendement de 20 p. 100. Il est constitué par une poudre métallique formée, comme les précédents résidus de cobalt, par de petites lames légères. D'ailleurs, la liqueur contient de notables proportions de nickel.

L'analyse du résidu donne les chiffres suivants :

Nickel.	87,32
Manganèse.	8,30
Oxygène.	4,38
	100,00

Des essais analogues ont été effectués sur les alliages 2, 3 et 4 ; les résultats sont les mêmes ; toujours le nickel résiduaire retient du manganèse dans des proportions variant de 7 à 15 p. 100 suivant la façon dont l'attaque a été dirigée. Ces résidus sont d'ailleurs généralement plus ou moins souillés d'oxyde, et si l'on essaie de prolonger l'action du réactif dans l'espoir d'enlever tout le manganèse, on dissout de plus en plus de nickel, si bien qu'ils finissent eux-mêmes par disparaître.

Ces faits sont nettement mis en lumière par l'essai suivant effectué sur l'alliage direct n° 3 à 15,06 p. 100 de nickel :

Un poids déterminé (25 grammes) est mis en attaque lentement, pendant trois jours, dans l'acide acétique alcoolique à 10 p. 100 et froid, toujours à l'abri de l'air. Au bout de ce temps, l'action paraissant terminée, on constate que la liqueur est un peu colorée en vert et donne un léger précipité à l'hydrogène sulfuré ; donc petite quantité de nickel. Quant au résidu, lavé, séché et réduit dans l'hydrogène, il pèse 4 gr. 71 et titre 85,25 p. 100 de nickel. Ces 4 gr. 71 (— 0,15 pris pour l'analyse, soit 4,56) sont attaqués de nouveau par le même réactif en chauffant légèrement ; au bout de vingt-quatre heures, ils ne pèsent plus que 2 gr. 80 et la teneur en nickel est montée à 89,11 p. 100 ; après une troisième attaque, qui réduit leur poids à 1 gr. 25, ils titrent 91,05 p. 100 ; enfin un dernier traitement amène cet ultime résidu à ne plus peser que 0 gr. 45 ; la teneur en nickel est alors de 92,60 p. 100.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS. — On peut conclure de ces expériences :

1° Que si le manganèse est susceptible de s'allier facilement au nickel et au cobalt, il ne paraît pas se combiner avec eux ;

2° Que si les alliages de cobalt sont cassants et peu magnétiques, ceux de nickel sont malléables et un peu plus magnétiques ;

3° Qu'en traitant ces alliages par des réactifs appropriés, tels que l'acide acétique ou l'acétate d'ammoniaque en solutions alcooliques étendues, on peut arriver à dissoudre le manganèse et à concentrer presque tout le nickel ou le cobalt dans le résidu. Toutefois, ces résidus ne sont jamais constitués par ces métaux purs, ils retiennent des quantités assez notables de manganèse et leur titre, dans mes expériences, ne s'est jamais élevé à plus de 95 p. 100 de nickel ou de cobalt.

Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant :

**Résumé des alliages du Manganèse avec le Cobalt
et le Nickel.**

N ^{os}	TENEUR en Co du culot	LIQUEUR D'ATTAQUE	TENEUR du résidu en Co	REMARQUES
3	15,64	Acétate d'amm. 10 p. 100	94,80	Alliages cassants
1	18,50	Acide acétique 10 p. 100	86,40	
4*	22,51	Acétate d'ammoniaque.	91,20	
2	29,27	Acide acétique étendu.	90,95	
5*	39,51	Id.	88,50	
	TENEUR EN Ni	LIQUEUR D'ATTAQUE	TENEUR EN Ni	
1	26,15	Acide acétique étendu.	91,32	Alliages malléables
3*	15,06	Id.	92,60	
2	34,33	Id.	80,85	
4	41,40	Id.	75,70	

MODE D'ANALYSE. — La séparation du manganèse d'avec le nickel et le cobalt est facile par électrolyse. La prise d'essai, qui ne doit pas dépasser 0 gr. 3, est mise en solution sulfurique, puis on ajoute de l'ammoniaque en excès et, sans filtrer, on fait passer un courant de de 0,1 ampère environ. Au bout de douze heures dans l'appareil de M. Riche, le nickel ou le cobalt sont complètement déposés, et le manganèse flotte dans la liqueur à l'état d'oxyde. On filtre, on redissout le précipité dans l'acide sulfurique, on ajoute de l'ammoniaque en excès et on électrolyse une deuxième fois; on retrouve ainsi quelquefois de 1 à 3 p. 100 de nickel ou de cobalt. L'oxyde de manganèse en partie précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique et la solution jointe aux précédentes liqueurs filtrées, qui en contiennent généralement quelque peu, dissous à la faveur de l'ammoniaque; on ajoute du carbonate de soude et on fait bouillir longuement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. Le manganèse est alors précipité à l'état de carbonate; on le filtre et on le pèse avec les précautions d'usage.

CHAPITRE IX

Manganèse et Cuivre.

Les alliages de cuivre et de manganèse n'ont guère été étudiés au point de vue chimique; en revanche, certaines de leurs propriétés physiques, leur malléabilité en particulier, ont attiré depuis longtemps l'attention des métallurgistes et des ingénieurs.

En 1870 Valenciennes ⁽¹⁾ et Terreil en 1874 ⁽²⁾ indiquent un procédé de préparation en partant des chlorures; plus tard, Deshayes ⁽³⁾ et Manhès ⁽⁴⁾ signalent le rôle important que ces alliages jouent dans l'affinage du cuivre et dans la métallurgie en général.

Ces derniers temps, des études plus complètes ont été entreprises par des ingénieurs et surtout au point de vue industriel ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾.

Plus récemment, M. Lewis ⁽⁸⁾, de Birmingham, a préparé toute une série d'alliages de cuivre et de manganèse qu'il a examinés par la métallographie; il a aussi déterminé leurs points de fusion, leurs densités et la variation de leurs propriétés mécaniques avec leur composition; mais il ne donne aucune indication sur leur constitution.

(1) VALENCIENNES, *Note sur le cobalt et le manganèse et leurs alliages avec le cuivre* (C. R., t. LXX, p. 607, année 1870).

(2) TERREIL, *Sur quelques propriétés et un mode de préparation des alliages du manganèse* (Bull. Soc. chim., [2], 21, p. 289, année 1874).

(3) DESHAYES, *Du rôle du manganèse dans l'industrie* (Bull. Soc. chim., [2], 36, p. 189).

(4) MANHÈS, *Du rôle du manganèse dans l'affinage du cuivre* (Bull. Soc. d'encouragement, p. 464, année 1884).

(5) THURSTON, *The materials of engineering* (Part. III, non ferrous metals and alloys., New-York, 1884).

(6) K. FEUSSNER, *Neue Materialien für elektrische Messwiderstände*. (Bericht üb. d. Verhandl. d. Hauptvers. d. intern. Electrotechn. Congr. Frankfurt-A.-M., 1891).

(7) GARRISON et LYWOOD, *New alloys and their engineering applications* (Journ. Frankl. Inst., 131, p. 434; 132, p. 54 et 111, année 1891).

(8) E. LEWIS, *The alloys of Copper and manganese* (Journal of the Society of chemical Industry, t. XXI, p. 842, année 1902).

D'ailleurs ses alliages étaient assez impurs, le manganèse ayant servi à les préparer ne titrant que 97 p. 100 et amenant avec lui du silicium, du fer, du cuivre et de l'aluminium.

Les alliages qui ont servi à ces essais ont été préparés de deux façons différentes :

Les plus riches en manganèse, par l'aluminothermie, en amorçant la réaction avec un mélange d'aluminium fin et d'oxyde de cuivre. La chaleur dégagée est très grande, aussi dès que la proportion de l'oxyde de cuivre dans le mélange devient un peu forte, y a-t-il des projections. Il y a avantage alors à le remplacer en partie par le métal. On peut ainsi régler à son gré la chaleur et la vitesse de la réaction.

Deux échantillons ont été ainsi obtenus en partant des proportions suivantes :

ALLIAGE N° 1		ALLIAGE N° 2	
— —		— —	
Oxyde de manganèse . .	300	Oxyde de manganèse . .	300
Oxyde de cuivre	30	Oxyde de cuivre	30
Aluminium	90	Cuivre métallique	20
		Aluminium	90

Les culots formés sont bien fondus et nettement séparés de la scorie, ils contiennent :

ALLIAGE N° 1		ALLIAGE N° 2	
— —		— —	
Cuivre	15,65	Cuivre	25,85
Manganèse	84,27	Manganèse	74,17
	<u>99,92</u>		<u>100,02</u>

Les alliages plus riches en cuivre ont été préparés directement en fondant les métaux mélangés⁽¹⁾. Ils offraient comme composition :

(¹) Le cuivre en poudre fine était du métal précipité et réduit ensuite dans l'hydrogène. Dissous dans l'acide azotique et calciné, il fournissait aussi l'oxyde employé pour l'aluminothermie.

ALLIAGE N° 3

Cuivre	34,23
Manganèse . .	65,61
	99,84

ALLIAGE N° 4

Cuivre	47,28
Manganèse . .	52,73
	100,01

PROPRIÉTÉS. — Les alliages de cuivre et de manganèse se présentent sous la forme de lingots bien fondus, homogènes et sans soufflures; ce sont, parmi les alliages de manganèse, *des rares qui soient malléables*. Ils sont aussi peu altérables à l'air et susceptibles d'un beau poli; les trois premiers sont blancs; le quatrième, plus riche en cuivre, tire un peu sur le jaune.

Les acides usuels : acides acétique, sulfurique, chlorhydrique, les attaquent avec énergie, surtout ceux riches en manganèse; les culots 1 et 2, par exemple, sont attaqués à froid par l'acide chlorhydrique à 2 p. 100; les autres exigent une teneur plus forte; mais l'action est généralement incomplète.

Si l'on opère avec précautions, le résultat est toujours le même, c'est-à-dire que l'attaque cesse bientôt et que le résidu est constitué par du cuivre à peu près pur et ne retenant que de 1 à 3 p. 100 de manganèse. Ces résultats sont particulièrement nets avec les n° 1 et 2, pauvres en cuivre; si l'acide est suffisamment étendu (1 à 2 p. 100) et si l'on empêche toute élévation de température, il ne passe pas trace de cuivre dans la liqueur d'attaque. Avec les n° 3 et 4, plus riches en cuivre, il faut employer, pour avoir une attaque sensible, un acide plus concentré et opérer à chaud, aussi se dissout-il un peu de cuivre, mais la composition du résidu est toujours la même; d'ailleurs par une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique étendu et en le triturant dans un mortier avec ce même réactif, on arrive à le débarrasser des dernières traces de manganèse qu'il contient et à obtenir du cuivre pur.

L'acide azotique étendu et froid dissout rapidement ces alliages; l'attaque est complète, ainsi qu'avec l'acide sulfurique concentré et bouillant.

ANALYSE. — Pour l'analyse, on dissout le corps dans l'acide chlorhydrique avec quelques gouttes d'acide azotique, on sépare le cuivre

par l'hydrogène sulfuré et, dans la liqueur filtrée, on précipite le manganèse par le carbonate de sodium.

J'ai souvent opéré aussi par l'électrolyse en suivant la marche indiquée pour les alliages de manganèse et de nickel.

CONCLUSIONS. — Il résulte de ces expériences que dans les alliages de manganèse et de cuivre, ces métaux ne sont pas combinés ⁽¹⁾, ils sont dissous l'un dans l'autre et, par un traitement ménagé aux acides dilués, il est généralement possible d'isoler tout le cuivre dans le résidu insoluble.

Ces résultats sont d'ailleurs en concordance avec ceux obtenus par M. Lewis ⁽²⁾ qui, en examinant au microscope des surfaces polies de ces alliages, n'a jamais observé de cristaux correspondant à une combinaison.

⁽¹⁾ En tout cas, si une combinaison existe, elle est décomposée par les acides en *cuivre* et sel de manganèse correspondant.

⁽²⁾ LEWIS, *loc. cit.*

CHAPITRE X

Manganèse et Tungstène.

Les alliages de manganèse et de tungstène n'ont fait jusqu'ici l'objet d'aucun mémoire; ceux qui ont servi à cette étude ont été d'abord préparés par l'aluminothermie; plus tard les résultats ont été vérifiés sur des alliages obtenus directement.

I. — Voie aluminothermique.

L'oxyde de tungstène employé était, soit l'anhydride tungstique TuO^3 , soit l'oxyde inférieur TuO^2 , soit un mélange des deux, suivant que l'on voulait obtenir une réaction plus ou moins vive; ils étaient préparés au moyen du tungstate d'ammoniaque pur, reconnu exempt de toute trace de silicium et de fer. Par calcination à l'abri de l'air et réduction du produit obtenu dans l'hydrogène au-dessous de 400° , on avait l'oxyde inférieur TuO^2 ; par grillage à l'air, on obtenait l'acide tungstique TuO^3 .

Quatre alliages ont été formés en partant des proportions suivantes de matières :

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
	—	—	—	—
Oxyde de manganèse . .	300 gr.	300 gr.	300 gr.	300 gr.
Oxyde de tungstène (TuO^2)	30	60	150	250
Aluminium	90	100	125	150

La réaction marche assez bien, mais les culots sont quelquefois difficiles à séparer de la scorie, ils donnent à l'analyse les chiffres suivants :

	N ^o 1	N ^o 2	N ^o 3	N ^o 4
	—	—	—	—
Tungstène . . .	12,21	20,25	45,40	60,05
Manganèse. . .	87,54	79,10	53,80	39,20
	<u>99,75</u>	<u>99,35</u>	<u>99,20</u>	<u>99,25</u>

PROPRIÉTÉS. — Ces alliages sont blancs et très brillants, leur texture est grenue et serrée. Ils sont cassants et se réduisent en poussière sous le marteau.

L'air est sans grande action sur eux.

L'acide azotique concentré les dissout, mais leur meilleur dissolvant est l'acide sulfurique concentré et bouillant et mieux encore le bisulfate de potasse fondu.

L'action des autres acides est très nette; l'acide acétique, l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique, etc., les attaquent vivement même à froid, mais le manganèse seul se dissout et il reste un résidu qui n'est plus attaqué par ces mêmes acides concentrés et chauds. A l'analyse, ce résidu accuse une très forte proportion de tungstène, de 93 à 97 p. 100; le reste étant constitué par du manganèse.

Si l'on remarque que le poids atomique du tungstène est très élevé, 184; et que la composition centésimale de MnTu⁴, par exemple, correspondrait à 93 p. 100 de tungstène environ, on peut se demander si ce résidu ne serait pas constitué par un alliage défini dans ce genre; il n'en est rien cependant, et un examen attentif des faits m'a conduit à rejeter cette hypothèse.

J'ai en effet remarqué au cours des analyses :

1^o Que pour divers échantillons extraits du même culot, les chiffres obtenus à l'analyse différaient quelquefois entre eux de plusieurs unités;

2^o Qu'il y avait un manque que l'on ne pouvait retrouver et s'élevant parfois à 3 ou 4 p. 100;

3^o Que l'on ne trouvait que peu d'aluminium dans les culots, tandis qu'il en existait des quantités notables dans les résidus, même après une ébullition prolongée dans l'acide chlorhydrique concentré;

4^o Que lorsque l'attaque aux carbonates fondus n'était pas prolongée d'une façon exagérée, l'action était incomplète et qu'il y avait un résidu;

5° Enfin, que ce résidu était constitué par de l'alumine fondue, très riche en oxyde de manganèse incorporé.

En présence de ces faits, j'ai alors pensé que ces échantillons, que je supposais être un alliage très riche en tungstène, contenaient, comme impuretés, de la scorie provenant de la préparation, et que c'était cette scorie qui, partiellement attaquée au cours des analyses, fournissait les petites quantités d'alumine et de manganèse trouvées; et cependant les culots étaient soigneusement nettoyés avant toute attaque. Un examen approfondi de la cassure de l'un d'eux a fait alors découvrir une quantité notable de petits grains microscopiques de scorie inclus dans la masse, et ce sont ces grains qui, demeurant inattaqués par les acides, se concentrent dans le résidu.

Ainsi s'expliquent la divergence et les anomalies rencontrées dans les résultats pondéraux.

Je me suis alors efforcé d'obtenir au cours de la préparation des culots une fusion plus complète de la masse. J'y suis parvenu, d'abord en opérant sur un poids plus grand de matière, ensuite en augmentant la chaleur fournie par la réaction en employant des oxydes plus oxygénés. C'est ainsi que l'oxyde salin de manganèse Mn^2O^3 , mis en œuvre tout d'abord, a été additionné de 10 p. 100 de bioxyde MnO^2 et que l'oxyde de tungstène a été mélangé à de l'anhydride tungstique TuO^3 .

Pour obtenir l'alliage n° 5, par exemple, j'ai pris :

Oxyde salin de manganèse	360 grammes
Bioxyde de manganèse.	40 —
Oxyde inférieur de tungstène . . .	100 —
Acide tungstique	100 —
Aluminium en limaille	150 —

Dans ces conditions et en ayant soin, par surcroît, d'agiter légèrement le creuset pendant le premier refroidissement, on a obtenu un culot bien fondu du poids de 250 grammes, sans aucune inclusion de scorie et contenant :

ALLIAGE N° 5

Manganèse . .	44,33
Tungstène. . .	55,12
	99,45

Attaqué par l'acide chlorhydrique étendu à 2 p. 100, il a donné un résidu qui, à l'analyse, n'accuse plus que des traces de manganèse.

Voici les chiffres trouvés :

	I	II
	—	—
Tungstène.	99,35	99,55
Manganèse et résidu . .	0,37	0,54
	<u>99,72</u>	<u>100,09</u>

Ce tungstène se présente sous la forme d'une poudre métallique gris d'acier très lourde, sa densité prise à 0° est de 18,95, elle est réfractaire à l'action des acides et mal attaquée par l'eau régale avec formation d'acide tungstique. Le bisulfate de potasse en fusion l'attaque vivement avec dégagement de gaz sulfureux; les carbonates de potassium et de sodium fondus agissent aussi énergiquement avec formation de tungstates alcalins.

II. — Voie directe.

Dans le but de vérifier ces résultats, j'ai préparé deux alliages en chauffant ensemble au four Schloesing les métaux⁽¹⁾ en poudre comprimés, les lingots obtenus, bien fondus et homogènes contenaient :

	ALLIAGE N° 6	ALLIAGE N° 7
	—	—
Manganèse	73,73	60,53
Tungstène	26,42	39,33
	<u>100,15</u>	<u>99,86</u>

Leurs propriétés sont les mêmes que celles des alliages préparés par l'aluminothermie, mais par suite de toute absence de scorie le résidu qu'ils abandonnent lorsqu'on les traite par les acides ne contient pas de manganèse et est constitué par du *tungstène absolument pur*.

ANALYSE. — Ces corps sont mal attaqués par l'acide azotique et l'eau régale; pour les dissoudre complètement il faut, après les avoir finement porphyrisés, les fondre au creuset de platine avec un mélange

(¹) Le tungstène qui a servi à ces préparations provenait de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène au rouge vif.

de carbonates et d'azotates alcalins. Après refroidissement, on reprend par l'eau et on ajoute quelques gouttes d'alcool; avec quelques heures d'ébullition, le manganèse est complètement précipité. On filtre; l'oxyde de manganèse et le résidu non attaqué, s'il y en a, restent sur le filtre; on les sépare par un traitement à l'acide chlorhydrique qui dissout l'oxyde de manganèse. Dans la liqueur filtrée, le tungstène est précipité sous forme de tungstate mercurieux.

L'attaque par les carbonates fondus est toujours longue et délicate, je lui ai substitué dans la suite l'action au rouge du bisulfate de potassium qui est beaucoup plus rapide. Lorsque la dissolution est effectuée, on reprend par l'eau, on ajoute du carbonate de soude et l'on fait bouillir, le manganèse est précipité à l'état de carbonate. La liqueur filtrée, traitée (après neutralisation par l'acide azotique) par le nitrate mercurieux, fournit un abondant précipité de tungstate mercurieux que l'on calcine.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS. — 1° Par réduction des oxydes par l'aluminium ou par union directe des métaux j'ai préparé des alliages purs de manganèse et de tungstène d'une teneur en tungstène allant jusqu'à 60 p. 100.

2° Ces alliages ne paraissent pas contenir les métaux à l'état de combinaison; traités par les acides étendus, ils abandonnent un résidu de *tungstène métallique pur*.

CHAPITRE XI

Manganèse et Plomb.

Les alliages de manganèse et de plomb ont été préparés en chauffant au four à réverbère des mélanges de plomb pur⁽¹⁾ et de manganèse en proportions convenables.

Il ne faut pas dépasser le rouge, sinon le plomb distille et vient se condenser dans les parties froides du tube.

J'ai formé ainsi trois lingots dont voici la composition moyenne :

	ALLIAGE N° 1	ALLIAGE N° 2	ALLIAGE N° 3
	—	—	—
Plomb. . . .	79,27	69,45	55,81
Manganèse. .	20,66	30,37	43,95
	99,93	99,82	99,76

J'ai aussi essayé de préparer ces alliages en réduisant le mélange des oxydes⁽²⁾ par l'aluminium en poudre, mais je n'ai jamais pu obtenir de culot ; de même en remplaçant l'oxyde par le métal en fragments. La réaction est toujours tumultueuse et la matière souvent projetée hors du creuset avec explosion ; il se dégage d'abondantes vapeurs de plomb et la masse, ainsi constamment brassée, ne permet pas au métal de se séparer de la scorie ; d'ailleurs, les grains métalliques que l'on rencontre après refroidissement épars dans la scorie ne renferment que des traces de plomb.

Ces réactions ont toujours été amorcées par un mélange d'oxyde de plomb (PbO, 10 grammes) et d'aluminium fin (1 gramme).

(¹) Le plomb ayant servi à ces essais provenait de l'oxyde pur réduit par le charbon de sucre.

(²) Litharge ou minium et oxyde salin $Mn^{2}O^{4}$.

PROPRIÉTÉS. — Les alliages de plomb et de manganèse ont un aspect intermédiaire entre celui des métaux qui les constituent et qui, suivant leur composition, se rapproche davantage de l'un ou de l'autre. Ceux riches en plomb, comme les n^{os} 1 et 2, sont assez mous et se laissent rayer par l'ongle; les autres, comme le n^o 3, sont d'autant plus durs qu'ils contiennent plus de manganèse.

Ils sont peu altérables à l'air.

L'acide azotique, même étendu, les dissout complètement.

Les autres acides en solution suffisamment étendue n'attaquent que le manganèse, et tout le plomb demeure dans le résidu insoluble; lorsqu'ils sont suffisamment concentrés, les deux métaux sont dissous simultanément.

Cette action est particulièrement nette avec l'alliage n^o 3 relativement riche en manganèse; en faisant agir l'acide sulfurique à 1 p. 100 ou l'acide acétique à 3 p. 100, l'attaque est très vive à froid et tout le plomb se retrouve dans le résidu, qui est constitué par une masse spongieuse ne retenant que des traces de manganèse.

On peut conclure de ces expériences que dans leurs alliages, le plomb et le manganèse ne sont pas combinés, mais simplement dissous l'un dans l'autre.

Pour l'analyse, il suffit d'opérer la dissolution dans l'acide azotique, d'évaporer l'excès d'acide et de reprendre par l'eau. Le plomb est ensuite séparé par l'hydrogène sulfuré et, dans la liqueur filtrée et bouillie, le manganèse précipité par le carbonate de soude.

CHAPITRE XII

Manganèse et Platine.

Les alliages de platine et de manganèse ont été peu étudiés jusqu'ici et seulement au point de vue de leurs propriétés physiques ⁽¹⁾.

Je les ai préparés en réduisant par l'aluminium en poudre des mélanges d'oxyde de manganèse et de platine métallique.

Le métal dont il a été fait usage avait été soigneusement purifié et débarrassé de tout métal étranger : fer, iridium, etc.

En variant les proportions, j'ai obtenu deux alliages dont voici la composition :

	ALLIAGE N° 1	ALLIAGE N° 2
Manganèse.	84,27	75,12
Platine	15,33	24,75
	<u>99,60</u>	<u>99,87</u>

Les culots formés sont bien fondus, sans soufflures et se détachent aisément de la scorie; ils sont peu altérables à l'air, malléables et susceptibles d'un beau poli. Leur aspect rappelle alors celui du platine ou du fer.

Ils ne sont point magnétiques.

L'air est sans action.

Les acides très étendus, même l'acide acétique à 2 p. 100, les attaquent énergiquement à froid, et il reste un résidu renfermant tout le platine. Ce résidu retient souvent de petites quantités de manganèse, mais en le porphyrisant au mortier d'agate et en le faisant longtemps

⁽¹⁾ C. BARUS, *On certain generic electrical relations of the alloys of platinum* (*Sill. Am. Journ. of science*, [3], 36, p. 427, année 1888).

digérer dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, on parvient à l'en débarrasser complètement. Le platine pur ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre légère et spongieuse qui, lavée à l'alcool et l'éther, puis séchée à l'étuve à douce chaleur, *devient incandescente* et se contracte pour donner du platine lourd.

L'eau régale a une action complète.

ANALYSE. — On pourrait, après avoir dissous l'alliage dans l'eau régale et évaporé l'excès d'acide, reprendre par l'eau et séparer le platine par l'hydrogène sulfuré; il est plus simple, après l'avoir pulvérisé finement, de l'épuiser par l'acide chlorhydrique étendu et de peser le résidu de platine.

CHAPITRE XIII

Manganèse et Zinc.

Il ne faut point songer à préparer ces alliages par l'aluminothermie à cause de la volatilité du zinc qui entre en ébullition dès sa mise en liberté en provoquant des projections souvent dangereuses.

J'ai obtenu de bons résultats en chauffant du manganèse avec un excès de zinc; pour éviter l'action de l'air l'opération était réalisée dans un tube parcouru par un courant d'hydrogène. En ne chauffant pas trop fort au début, le manganèse se dissout dans le zinc fondu; en prolongeant la chauffe et en élevant progressivement la température, une partie de ce métal distille et l'alliage se concentre en manganèse.

Dans un premier essai on a chauffé :

Manganèse	20 grammes
Zinc.	100 —

pendant une heure au rouge sombre; après refroidissement, on trouve un lingot homogène pesant 70 grammes, il contient :

Alliage n° 1 :

Manganèse.	28,53
Zinc.	71,40
	99,63

Dans un deuxième essai, on est parti des mêmes proportions initiales, mais la chauffe ayant été prolongée plus longtemps, le produit est plus riche en manganèse; son poids est de 45 grammes. Il contient :

Alliage n° 2 :

Manganèse.	46,52
Zinc.	53,25
	99,77

Ces alliages se présentent sous la forme de lingots bien fondus ; sans être cassants comme la plupart des alliages de manganèse, ils ne sont cependant pas malléables, bien qu'on puisse les limer assez aisément. Ils ne sont pas magnétiques.

L'air est sans action.

Les acides, même étendus, les attaquent avec énergie en dissolvant simultanément les deux métaux ; l'acide acétique en solution alcoolique étendue a aussi une action complète.

L'acétate et le chlorure d'ammonium en solution étendue et alcoolique agissent rapidement et il n'est pas possible d'obtenir de résidu caractérisé.

La potasse en solution étendue les attaque avec formation de zincate de potasse et d'oxyde de manganèse.

Il semble donc que le manganèse et le zinc ne se combinent pas, dans ces conditions, à moins que la combinaison formée ne soit aussi soluble dans les divers réactifs essayés que les métaux eux-mêmes.

J'ai pensé alors à séparer le zinc en profitant de sa volatilité relative : 200 grammes ont été chauffés avec 20 grammes de manganèse au four à réverbère, dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube de porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène, pendant deux heures au rouge vif de manière à distiller tout le zinc. Après refroidissement, on trouve dans la nacelle une masse métallique boursoufflée, d'un poids très voisin de 20 grammes, dans laquelle l'analyse ne décèle que des traces de zinc ; c'est du manganèse à peu près pur⁽¹⁾.

J'ai fait une autre expérience analogue consistant à faire passer des vapeurs de zinc entraînées par un courant d'hydrogène sur du manganèse chauffé au rouge blanc ; après refroidissement j'ai constaté que le métal avait fondu, mais qu'il n'était aucunement chargé de zinc.

(¹) Le métal ainsi séparé de l'excès de zinc est toujours recouvert d'une légère couche de protoxyde vert provenant, ainsi que je l'ai déjà indiqué précédemment, de la présence dans l'hydrogène de traces de vapeur d'eau amenés par la réduction du vernis du tube de porcelaine.

ANALYSE. — Après avoir dissous l'alliage dans l'acide chlorhydrique, on évapore l'excès d'acide, on reprend par l'eau, on ajoute une petite quantité d'acétate de sodium et on sépare le zinc par l'hydrogène sulfuré. Dans la liqueur filtrée et légèrement acidulée à l'acide chlorhydrique on précipite le manganèse par le carbonate de sodium.

CHAPITRE XIV

Manganèse et Cadmium.

Dans l'impossibilité où l'on se trouve, comme pour le zinc, de réduire les oxydes par l'aluminium, j'ai opéré d'une manière analogue en chauffant un excès de cadmium avec du manganèse pulvérisé.

En partant des mêmes proportions initiales :

Manganèse	20 grammes
Cadmium.	100 —

on obtient des alliages plus ou moins chargés de manganèse suivant que la chauffe est plus ou moins prolongée.

Voici la composition de trois échantillons ainsi obtenus :

	N° 1	N° 2	N° 3
	—	—	—
Cadmium.	43,82	53,25	70,20
Manganèse	56,29	46,65	29,55
	<u>100,11</u>	<u>99,90</u>	<u>99,75</u>

Ces alliages sont bien fondus et homogènes, leur cassure est cristalline et très brillante; ils ne sont point magnétiques.

L'air est sans action.

L'acide azotique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, les attaquent avec énergie et les dissolvent sans résidu. Il en est de même de l'acide acétique.

Avec l'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique à 20 p. 100, on a une action assez énergique, surtout avec l'alliage n° 1 à 56 p. 100 de manganèse. Un essai effectué sur 6 gr. 25 a été terminé en 24 heures.

Le résidu est alors repris à chaud par le réactif et trituré au mortier, il ne retient plus que des traces de manganèse et est uniquement formé de cadmium. La liqueur, essayée à l'hydrogène sulfuré, ne contient pas de cadmium.

Avec les alliages 2 et 3, les résultats sont moins nets et on dissout un peu de cadmium, mais le résidu est toujours exempt de manganèse.

Il a été effectué aussi, comme pour le zinc, des essais à température élevée :

J'ai chauffé 50 grammes de l'alliage n° 2 à 53 p. 100 de cadmium pendant deux heures au rouge vif dans un courant d'hydrogène, son poids a été réduit à 23 grammes, et la masse résiduaire plus ou moins spongieuse et boursouflée ne contenait plus que des traces de cadmium.

J'ai enfin opéré au rouge vif en faisant passer des vapeurs de cadmium sur du manganèse; ce métal fond, mais il ne retient aucune trace de cadmium.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS. — Il résulte de ces essais que le zinc et le cadmium ne se combinent pas au manganèse et que dans les alliages qu'ils forment avec lui, les métaux sont à l'état de solution mutuelle; d'ailleurs l'action d'une température élevée provoque la distillation du zinc et du cadmium et le résidu est constitué par du manganèse.

Inversement en traitant par l'acétate d'ammoniaque étendu les alliages de cadmium et de manganèse, on ne dissout que du manganèse et le cadmium se retrouve presque pur dans le résidu.

ANALYSE. — Après avoir dissous l'alliage dans l'acide chlorhydrique, on étend d'eau et on sépare le cadmium par l'hydrogène sulfuré; on le pèse après l'avoir ramené à l'état d'oxyde. Dans la liqueur filtrée et bouillie, le manganèse est dosé comme d'ordinaire.

CHAPITRE XV

Alliages du Manganèse avec l'Étain, le Bismuth et l'Antimoine.

I. Manganèse et Étain.

Les alliages de manganèse et d'étain ont été peu étudiés jusqu'ici ; en 1903, cependant, M. Heustler, dans une communication à la Société allemande de physique, signala leurs propriétés magnétiques, observées sur certains produits industriels assez impurs.

Au contraire, les alliages qui ont servi à ces recherches sont absolument purs et ont été obtenus de deux façons différentes : soit directement, soit par l'aluminothermie.

Dans le premier cas, il suffit, pour allier les métaux, d'une température relativement basse ; la température de 1300° voisine du point de fusion du manganèse n'a jamais été dépassée, malgré cela la teneur en manganèse a pu être poussée jusqu'à 75 p. 100.

Voici la composition de trois alliages obtenus :

	ALLIAGE N° 1	ALLIAGE N° 2	ALLIAGE N° 3
Manganèse. . . .	20,37	48,96	73,96
Étain	79,09	50,82	25,98
	<u>99,46</u>	<u>99,78</u>	<u>99,88</u>

Ces alliages sont généralement bien fondus et homogènes, ils présentent néanmoins quelquefois des soufflures.

Dans le deuxième cas, la réaction entre le mélange des oxydes et de l'aluminium est amorcée par un mélange de bioxyde d'étain et d'aluminium fin (SnO_2 , 10 grammes ; Al., 2 gr. 5).

L'oxyde d'étain employé est le protoxyde SnO , obtenu par précipitation du chlorure stanneux pur par la potasse; complètement lavé et calciné à l'abri de l'air, il constitue une poudre brun olive très dense qui se prête parfaitement à la réduction; la réaction cependant est assez vive et la proportion d'oxyde d'étain que l'on peut introduire dans le mélange assez limitée, sous peine d'avoir une réaction trop violente. Si l'on veut augmenter la quantité d'étain, il faut l'ajouter à l'état métallique et, pour les alliages très riches, effectuer la réaction sur le métal fondu au fond du creuset de magnésic.

J'ai ainsi préparé trois culots dont voici la composition moyenne :

	ALLIAGE N° 4	ALLIAGE N° 5	ALLIAGE N° 6
Manganèse.	73,80	71,37	12,12
Étain	25,56	28,58	87,88
	99,36	99,95	100,00

Pour l'alliage n° 1, par exemple, on a mis en œuvre les proportions suivantes :

Oxyde de manganèse	300 grammes
Oxyde d'étain.	60 —
Aluminium fin	95 —

Pour l'alliage n° 5, l'oxyde d'étain a été remplacé par du métal grenailé; enfin, l'alliage n° 6 a été obtenu avec de l'étain fondu.

On a pris :

Étain fondu	300 grammes
Oxyde de manganèse	120 —
Oxyde d'étain.	25 —
Aluminium	35 —

PROPRIÉTÉS. — Ces alliages ont des propriétés analogues quel que soit leur mode de formation et elles se rapprochent d'autant plus de celles de chacun des constituants que celui-ci est en plus grande proportion. Ils ont l'éclat métallique et sont d'autant plus cassants qu'ils contiennent davantage de manganèse.

Ils sont très sensiblement magnétiques.

Les acides usuels, l'acide acétique en particulier, les attaquent d'autant mieux qu'ils sont plus riches en manganèse.

L'acide azotique les dissout tous complètement avec formation d'acide stannique insoluble.

J'ai essayé d'attaquer ces corps par l'acide acétique avec ménagements de manière à avoir un résidu bien caractérisé.

Avec les alliages 1, 2 et 6, pauvres en manganèse, l'action est lente et il faut de l'acide assez concentré et chaud. Sous l'action du réactif, ils se gonflent, et les deux métaux se dissolvent simultanément. Même en employant une dilution telle que l'attaque soit très lente, il n'est pas possible de séparer tout l'étain dans le résidu.

Comme exemple, je citerai l'essai suivant qui a été effectué sur l'alliage n° 2 à 50 p. 100 d'étain environ.

Un poids déterminé (7 gr. 11) d'alliage en poudre a été attaqué par l'acide acétique alcoolique à 25 p. 100 d'acide, à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, pendant vingt-quatre heures; au cours de cette attaque, la poudre a été pilée deux fois au mortier d'agate. Dans la liqueur, on a constaté la présence simultanée du manganèse et de l'étain. Le résidu, lavé à l'alcool et l'éther, puis séché dans l'hydrogène (*il est pyrophorique et brûle à l'air*), pèse 3 gr. 38, ce qui correspond à une attaque de 58 p. 100 environ.

L'analyse donne les chiffres suivants :

Manganèse.	32,48
Étain	67,12
	99,60

L'alliage s'est donc enrichi en étain.

On le reprend de la même manière par l'acide acétique, toujours à 20 p. 100, pendant encore vingt-quatre heures; poids final du résidu : 1 gr. 60; sa composition est la suivante :

Manganèse.	4,12
Étain	95,67
	99,79

Ainsi cette deuxième attaque a encore enrichi l'alliage en étain, mais il en est également passé beaucoup dans la liqueur d'attaque.

Les alliages riches en manganèse donnent des résultats plus nets; ils s'attaquent aisément par les acides étendus et tout l'étain reste dans

le résidu ; je citerai l'essai suivant, qui a été effectué sur l'alliage n° 3 à 74 p. 100 de manganèse environ :

Un poids déterminé (5 gr. 25) est mis en attaque à froid dans l'acide acétique alcoolique à 5 p. 100 ; l'action est vive, et malgré un constant excès d'acide, elle s'arrête au bout d'une heure et demie.

Le résidu est alors passé au mortier d'agate ; il s'écrase sous le pilon et devient brillant par places en présentant tous les caractères de l'étain métallique. On le fait bouillir un quart d'heure avec de l'acide acétique à 15 p. 100 ; pas d'attaque. On le lave à l'alcool et à l'éther, puis on le sèche dans l'hydrogène à douce chaleur (*il est pyrophorique et brûle à l'air*). Son poids est de 1 gr. 25 ; poids très voisin de celui de l'étain contenu dans l'alliage mis en attaque ($5,25 \times 25,89 = 1 \text{ gr. } 30$). D'ailleurs les liqueurs d'attaque ne contiennent pas trace d'étain.

Si on analyse le métal ainsi isolé, on constate qu'il est constitué uniquement par de l'étain retenant cependant un peu de manganèse (moins de 1 p. 100) et des traces de fer.

MODE D'ANALYSE. — L'alliage est d'abord dissous dans l'acide chlorhydrique concentré ; à la fin on ajoute quelques gouttes d'acide azotique pour terminer l'attaque et former un sel stannique. On étend d'eau et on sépare à chaud l'étain par l'hydrogène sulfuré. Dans la liqueur filtrée, le manganèse est précipité par le carbonate de sodium.

Pour vérifier l'absence de fer et d'aluminium, dans une prise d'essai spéciale et après la séparation de l'étain par H^2S , on ajoute du carbonate de baryum en excès. Le fer et l'aluminium sont précipités. (Il faut prendre garde qu'il y a quelquefois du manganèse entraîné.)

II. — Manganèse et Bismuth.

J'ai obtenu plusieurs alliages en chauffant ensemble les métaux purs ; ils sont généralement homogènes, mais présentent parfois des soufflures. La plupart du temps une partie du bismuth distille et on le retrouve à l'extrémité froide du tube ; aussi y a-t-il avantage à ne chauffer ni trop fort ni trop longtemps (environ une heure au rouge vif).

Les alliages ainsi formés offraient la composition moyenne suivante :

	ALLIAGE N° 1	ALLIAGE N° 2	ALLIAGE N° 3	ALLIAGE N° 4
Manganèse . . .	24,60	32,79	48,25	74,15
Bismuth . . .	75,25	68,87	51,17	25,72
	<u>99,85</u>	<u>99,66</u>	<u>99,42</u>	<u>99,87</u>

J'ai essayé aussi de les préparer par l'aluminothermie, en réduisant par l'aluminium en poudre, soit un mélange des oxydes, soit un mélange d'oxyde de manganèse et de bismuth métal; les culots obtenus renfermaient :

	ALLIAGE N° 5	ALLIAGE N° 6
Manganèse	94,85	92,85
Bismuth	4,25	6,35
	<u>99,10</u>	<u>99,20</u>

Il n'a pas été possible d'en obtenir de plus riches en bismuth, ce métal s'échappant presque en totalité au cours de la réaction à l'état de vapeurs qui se déposent sous forme d'oxyde jaune à la partie supérieure du creuset, sur le couvercle, sur les pinces, etc.

Souvent même on n'obtient pas de culot du tout, l'ébullition du bismuth brassant constamment la masse en fusion et empêchant la séparation de l'alliage et de la scorie.

PROPRIÉTÉS. — Les propriétés de ces alliages sont les mêmes quel que soit leur mode de préparation; leur aspect rappelle celui des métaux qui les composent; ils sont blancs, brillants, cassants et se réduisent facilement en poussière sous le marteau. Ils sont très magnétiques.

L'air est sans action sur eux.

L'acide azotique étendu dissout d'abord le manganèse; lorsqu'il est plus concentré, il attaque aussi le bismuth avec dégagement de vapeurs nitreuses.

Les autres acides concentrés attaquent encore les deux métaux, mais lorsqu'ils sont suffisamment étendus, ils ne dissolvent que le manganèse et tout le bismuth se retrouve dans le résidu.

Avec l'acide acétique à 2 p. 100, par exemple, les alliages riches en manganèse subissent une attaque rapide. Je citerai l'essai suivant effectué sur l'alliage n° 3 à 48 p. 100 de manganèse : 4 gr. 732 de cet alliage grossièrement pilé ont été mis en présence d'acide acétique à 2 p. 100 environ, à froid d'abord, à douce chaleur ensuite ; à la fin, la teneur en acide a été portée à 10 p. 100. Au cours de l'essai, l'alliage a été passé deux fois au mortier d'agate. Après six heures, l'attaque était terminée et il est resté un résidu brun, métallique, qui a été reçu sur filtre taré, lavé à l'alcool et l'éther, puis séché à 125°. Son poids est de 2 gr. 73. L'analyse n'y décelez pas la présence du manganèse, on a affaire à du bismuth pur. D'ailleurs son poids, comparé à celui de l'alliage mis en attaque (4,73), correspond à un rendement de 51,75 p. 100, très voisin du titre de l'alliage en bismuth, 51,71. De plus, il a été constaté à plusieurs reprises par l'hydrogène sulfuré qu'il ne passait pas de bismuth dans la liqueur d'attaque.

ANALYSE. — Pour doser le bismuth, on pourrait attaquer ces corps avec ménagements et peser le résidu de bismuth ; mais il vaut mieux, après avoir dissous l'alliage en totalité dans l'acide chlorhydrique concentré, auquel on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide azotique, faire agir l'hydrogène sulfuré et séparer ainsi le bismuth qui sera pesé à l'état d'oxyde.

III. — Manganèse et Antimoine.

Les alliages de manganèse et d'antimoine n'ont guère été étudiés jusqu'ici, la seule mention qui en soit faite dans la littérature chimique est due à MM. Troost et Hautefeuille⁽¹⁾ qui, à propos d'une étude calorimétrique sur les carbures, siliciures et borures de fer et de manganèse, signalent que le carbure de manganèse chauffé avec du cuivre ou de l'antimoine forme avec ces corps des alliages complètement exempts de carbone.

J'ai obtenu ces alliages par l'aluminothermie et par action directe.

Le premier mode de formation s'applique surtout aux alliages riches en manganèse et par conséquent relativement peu fusibles.

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Annales de chimie et de physique*, V^e série, t. IX, p. 65.

Alliage n° 1. — On a mis en œuvre les proportions suivantes de matières :

Oxyde de manganèse	300 grammes
Oxyde d'antimoine Sb^2O^3	60 —
Aluminium en poudre.	95 —

· Si les poudres sont bien sèches, la réaction est calme et, malgré le dégagement de quelques vapeurs d'antimoine, on obtient, après refroidissement, un culot bien fondu, homogène et nettement séparé de la scorie.

L'analyse le montre exclusivement formé de manganèse et d'antimoine dans les proportions suivantes :

Manganèse	69,25
Antimoine.	29,87
	99,12

Alliage n° 2. — Dans la préparation de ce culot, on a remplacé l'oxyde d'antimoine par le métal pur, introduit au cours de la réaction en fragments de la grosseur d'une noisette; sa composition est la suivante :

Manganèse	75,28
Antimoine.	24,35
	99,63

L'union directe des métaux convient surtout aux alliages riches en antimoine et par conséquent relativement fusibles. J'ai effectué trois chauffés qui ont donné des lingots bien fondus et homogènes renfermant :

	N° 3	N° 4	N° 5
Manganèse.	67,60	51,24	24,35
Antimoine.	32,28	48,15	75,18
	99,78	99,40	99,43

PROPRIÉTÉS. — Ces alliages sont brillants, peu altérables à l'air, et de couleur rappelant celle des métaux qui les constituent. Ils sont tous cassants et se réduisent en poussière sous le marteau. Quand on les

frotte vivement avec une lime un peu rude, ils produisent de brillantes étincelles accompagnées de fumées blanches d'oxyde d'antimoine.

Ils sont aussi magnétiques, comme les alliages de bismuth et d'étain.

L'action des acides étendus est très nette, le manganèse seul se dissout; il se dégage de l'hydrogène, et si l'on prolonge suffisamment l'opération, il reste un résidu d'antimoine métallique pur; d'ailleurs il ne passe pas trace de ce métal dans la liqueur.

Il faut faire exception pour l'acide azotique qui, à moins qu'il ne soit très étendu, dissout les deux métaux avec dégagement de vapeurs nitreuses et formation d'acide antimonique et d'azotate de manganèse.

ANALYSE. — L'analyse de ces alliages s'effectue, comme celle des précédents, en dissolvant le corps dans l'acide chlorhydrique et séparant l'antimoine par l'hydrogène sulfuré.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS. — Il résulte de ces expériences, que le manganèse est susceptible de s'allier directement avec l'étain, l'antimoine et le bismuth, à une température inférieure au point de fusion du manganèse. On peut aussi employer la méthode aluminothermique, mais on éprouve dans ce cas des difficultés assez grandes avec l'antimoine et presque insurmontables avec le bismuth par suite de la volatilité relative de ces métaux.

Dans ces alliages, les métaux ne paraissent pas combinés (1), mais bien à l'état de solution mutuelle et, par un traitement convenable aux acides dilués, il est possible de dissoudre uniquement le manganèse, et d'isoler l'autre métal; étain, antimoine, bismuth, dans le résidu insoluble.

Enfin, bien que formés de métaux non magnétiques, ces alliages sont sensibles à l'action du barreau aimanté. Je n'ai pas encore effectué de mesures précises à ce sujet, mais à première vue et d'une façon générale, on peut dire qu'ils sont plus magnétiques que le nickel, mais moins cependant que le fer doux; comme lui d'ailleurs, ils perdent cette propriété dès que la cause qui l'a excitée disparaît (2).

(1) Si une combinaison existait, elle serait en effet décomposée par l'acide acétique en acétate de manganèse et métal: étain, antimoine, bismuth, ce qui est peu probable.

(2) Le magnétisme de ces corps a été signalé dès 1905 à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, séances des 8 et 23 juin.

CHAPITRE XVI

Conclusions.

Ces recherches font connaître les propriétés et la préparation des principaux alliages de manganèse pour la plupart inconnus jusqu'ici, en même temps qu'elles déterminent la nature de leurs constituants.

Les modes de préparation ont été d'une part l'aluminothermie, et l'union directe des métaux d'autre part, mis en œuvre dans des conditions telles que l'on puisse être certain de la pureté du produit formé.

Quant à la méthode qui a servi à isoler les constituants, elle consiste d'une façon générale à étudier la manière dont ces corps se comportent vis-à-vis des divers réactifs et à les faire agir avec ménagements, de manière à n'attaquer que le manganèse et concentrer l'autre métal dans le résidu.

La nature de ce résidu permet de classer les alliages de manganèse en deux catégories :

1° Ceux dans lesquels il est possible de séparer un ou plusieurs constituants répondant à des formules simples. De tels alliages sont généralement formés par une solution d'un de ces constituants dans un excès de manganèse libre.

2° Ceux dans lesquels il n'est pas possible d'isoler de constituant défini, et dans lesquels le résidu est formé uniquement par le second métal; ils sont généralement constitués par une solution mutuelle des deux métaux.

Dans la première catégorie se placent les alliages d'*aluminium*, d'*argent*, de *molybdène*, de *chrome* et de *vanadium*. La méthode indiquée m'a permis d'isoler les composés binaires suivants, sous forme de poudres cristallines :

1° Avec l'*aluminium* : Mn^2Al et MnAl , mal attaqués par l'acide acétique et insolubles dans les alcalis étendus;

Mn^2Al^3 , MnAl^3 et MnAl^4 , parfaitement cristallisés et jouissant de propriétés analogues.

2° Avec l'argent : $MnAg^3$, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

3° Avec le chrome : Mn^6Cr et Mn^4Cr , insolubles dans l'acétate d'ammoniaque en solution alcoolique.

4° Avec le molybdène : Mn^6Mo , Mn^4Mo , Mn^3Mo , insolubles dans l'acide acétique en solution alcoolique étendue;

$MnMo$ et $MnMo^3$, insolubles dans l'acide chlorhydrique même concentré et chaud.

5° Avec le vanadium : Mn^6Va et Mn^4Va , insolubles dans l'acide acétique étendu.

Dans la seconde catégorie se placent les alliages de *cobalt*, de *nickel*, de *cuivre*, de *tungstène*, de *plomb*, de *platine*, de *zinc*, de *cadmium*, d'*étain*, de *bismuth* et d'*antimoine*. En les traitant par des réactifs convenables, j'ai pu séparer les métaux suivants à l'état de quasi-pureté :

1° Le *cuivre*; 2° le *tungstène*; 3° le *plomb*; 4° le *platine*; 5° le *cadmium*; 6° l'*étain*; 7° le *bismuth*; 8° l'*antimoine*.

La même méthode, appliquée aux alliages de *nickel* et de *cobalt*, n'a pas permis d'isoler ces métaux à l'état de pureté dans le résidu. Ils retiennent toujours de petites quantités de manganèse.

Avec les alliages de *zinc*, les deux métaux se dissolvent simultanément.

D'autre part, j'ai signalé au cours de ce travail quelques propriétés intéressantes de certains alliages :

1° Les alliages de *manganèse* et de *cuivre*, de *manganèse* et de *nickel*, et de *manganèse* et de *platine* sont seuls malléables.

2° Les alliages avec l'*argent*, le *chrome*, l'*aluminium* (1), le *molybdène*, le *vanadium*, le *cobalt*, l'*étain*, le *bismuth*, l'*antimoine* et le *tungstène* sont cassants.

3° Les alliages avec le *plomb*, le *zinc* et le *cadmium* sont plus ou moins malléables suivant leur teneur en manganèse.

4° Enfin, j'ai reconnu et signalé des premiers les remarquables propriétés magnétiques des alliages purs de *manganèse* et de *bismuth*, de *manganèse* et d'*étain* et de *manganèse* et d'*antimoine*.

Il est permis de se demander, en terminant, d'une part si les constituants que la méthode chimique permet ainsi d'isoler sont vraiment

(1) Au-dessous de 10 p. 100 de manganèse ces alliages deviennent malléables.

des combinaisons, soit des eutectiques, des solutions solides ou des mélanges isomorphes ; et d'autre part s'il n'existe réellement pas de combinaisons dans les autres alliages pour lesquels cette méthode n'en indique pas.

Bien que pour la plupart des cas je crois qu'on puisse conclure à l'affirmative, il serait cependant prématuré de se prononcer dans l'état actuel de la question et avant que de nouvelles expériences soient venues confirmer cette manière de voir ; aussi, ces recherches ne doivent-elles être considérées que comme un travail de première approximation. Je me propose d'ailleurs de les compléter personnellement par l'emploi des méthodes physiques : la métallographie microscopique et la détermination des courbes de fusibilité en particulier.

Vu et approuvé :

Bordeaux, le 25 février 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

Signé : H. PADÉ.

Vu et permis d'imprimer :

Bordeaux, le 18 mars 1907.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE BORDEAUX,

Signé : R. THAMIN.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Méthodes physiques d'étude des alliages.

Applications : Métallographie de quelques alliages de Manganèse.

Vu et approuvé :

Bordeaux, le 25 février 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

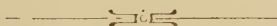
Signé : H. PADÉ.

Vu et permis d'imprimer :

Bordeaux, le 18 mars 1907.

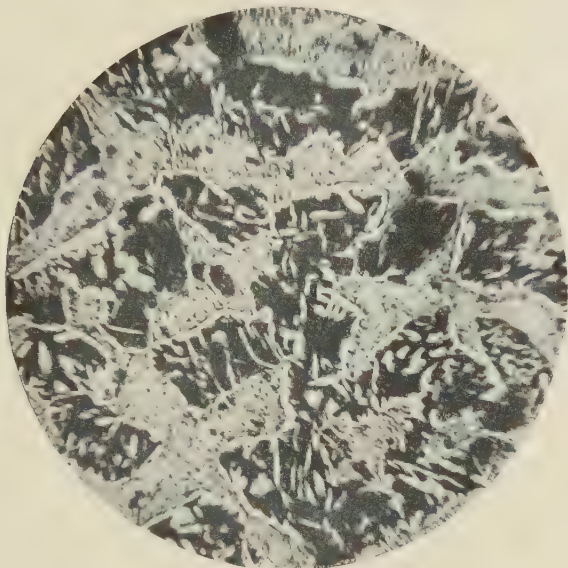
LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE BORDEAUX,

Signé : R. THAMIN.



Mangano-Molybdène à 14,25 p. 100 de Mo ⁽¹⁾

(Mn⁶Mo)



Photogramme 1.

Grossissement : 70 diamètres. — *Attaque à l'acide acétique étendu.*

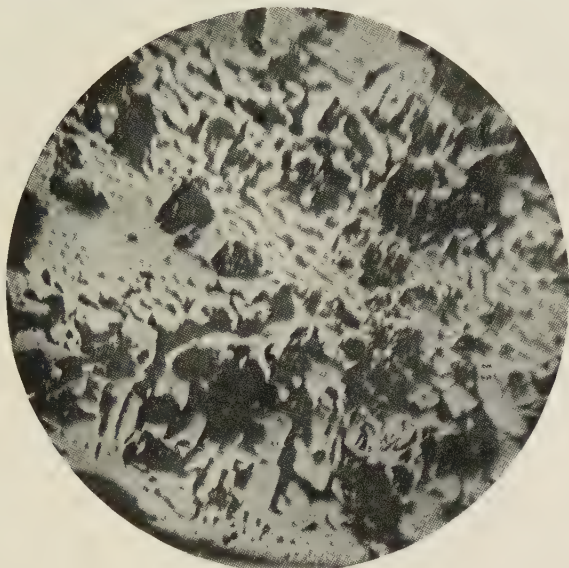


Photogramme 2.

Grossissement : 750 diamètres. — *Attaque à l'acide acétique étendu.*

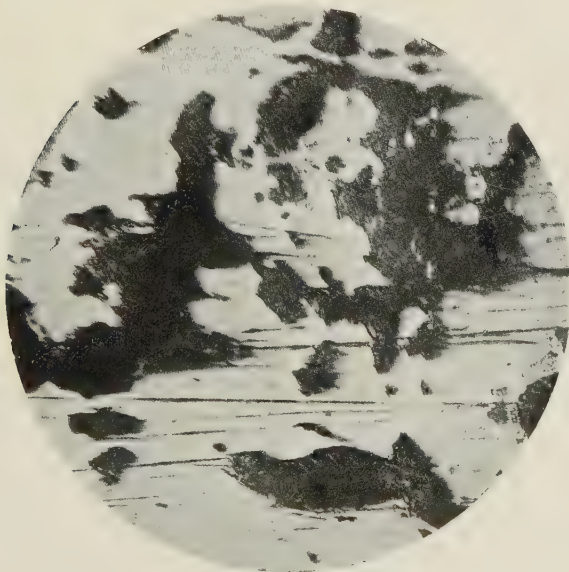
(¹) Cette étude métallographique a été effectuée au laboratoire de chimie minérale du Collège de France, sous la direction de M. Henry Le Chatelier. Que ce maître éminent veuille bien recevoir ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour les savants conseils qu'il a bien voulu me prodiguer.

Mangano-Molybdène à 18,78 p. 100 de Mo
(Mn^eMo)



Photogramme 3.

Grossissement : 70 diamètres. — *Attaque à l'acide acétique étendu.*

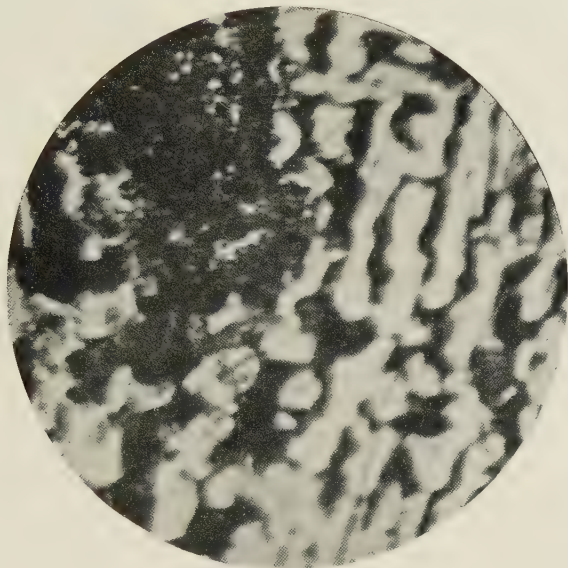


Photogramme 4.

Grossissement : 150 diamètres. — *Attaque à l'acide acétique étendu.*

Mangano-Molybdène à 29,64 p. 100 de Mo

(Mn⁴Mo)



Photogramme 5.

Grossissement : 150 diamètres. — *Attaque à l'acide acétique étendu.*

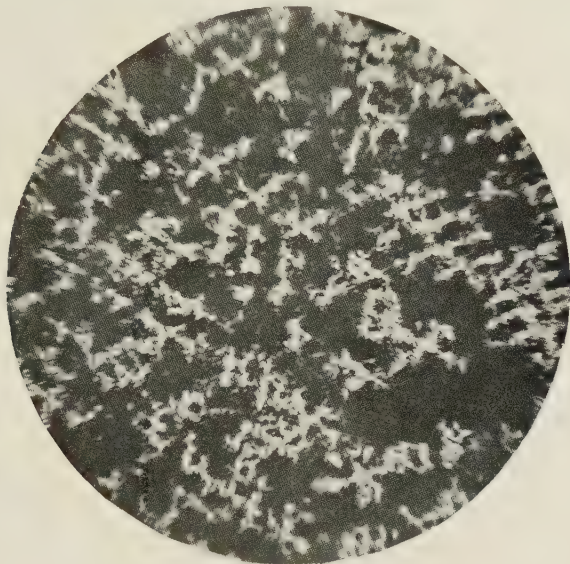


Photogramme 6.

Grossissement : 650 diamètres. — *Attaque à l'acide acétique étendu.*

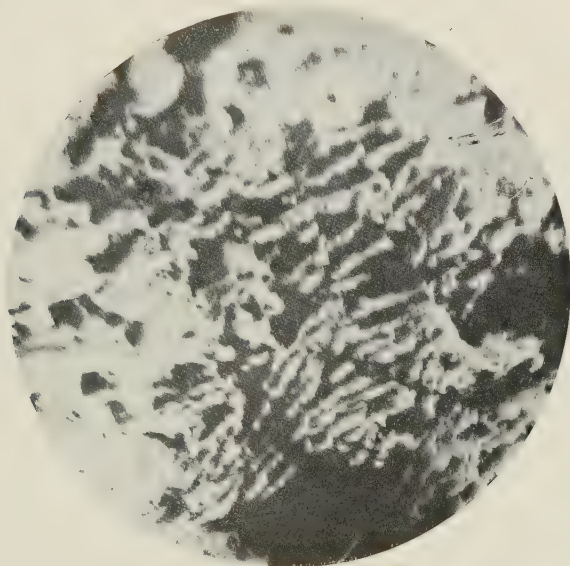
Mangano-Molybdène à 39,25 p. 100 de Mo

($Mn^2 Mo$)



Photogramme 7.

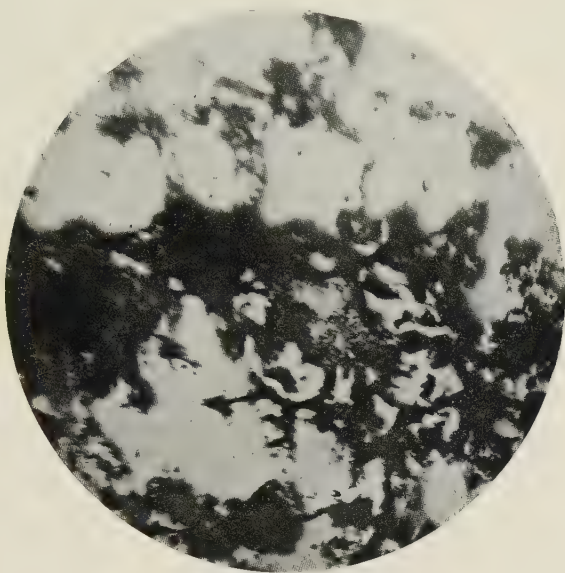
Grossissement : 70 diamètres. — *Attaque à l'ac. chlorhydrique très étendu.*



Photogramme 8.

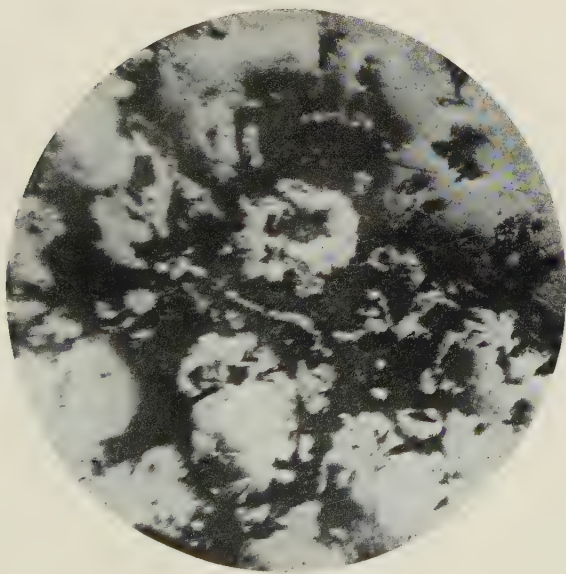
Grossissement : 250 diamètres. — *Attaque à l'acide acétique étendu.*

Mangano-Molybdène à 52,35 p. 100 de Mo
(MnMo)



Photogramme 9.

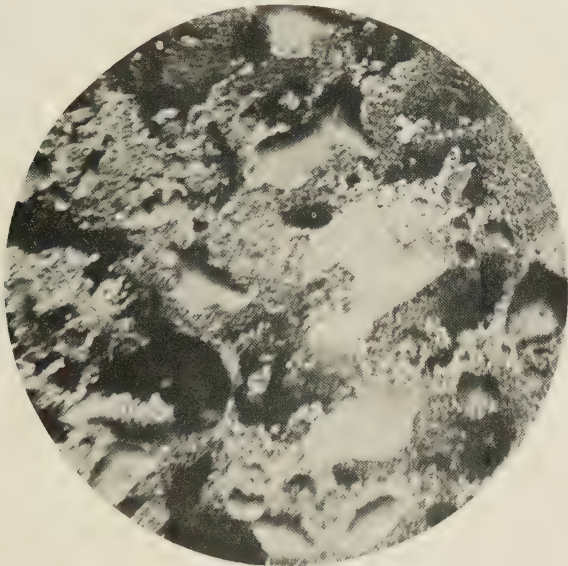
Grossissement : 250 diamètres. — *Sans attaque.*



Photogramme 10.

Grossissement : 250 diamètres. — *Attaque à HCl étendu.*

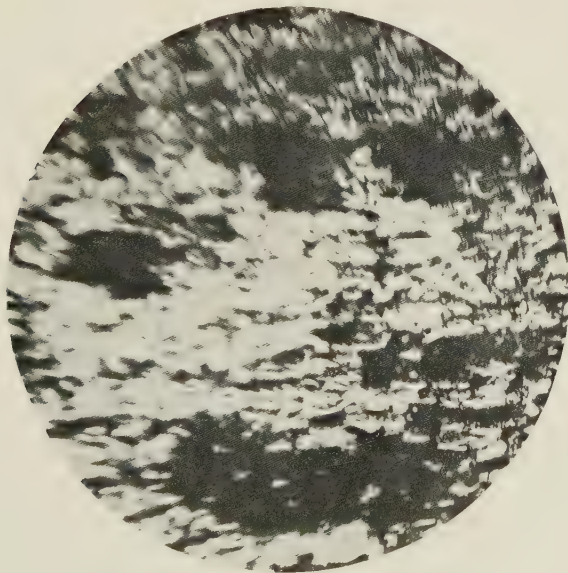
Mangano-Molybdène à 64,50 p. 100 de Mo
(MnMo^2)



Photogramme 11.

Grossissement : 250 diamètres. — *Sans attaque.*

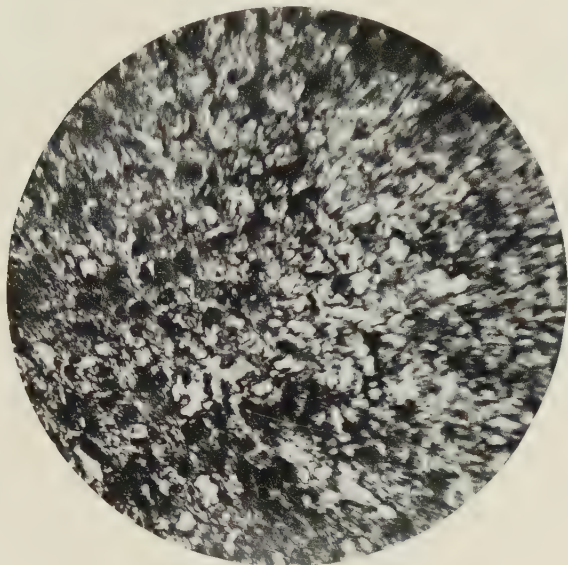
Mangano-Molybdène à 70,20 p. 100 de Mo
(MnMo^2)



Photogramme 12.

Grossissement : 150 diamètres. — *Attaque à l'acide chlorhydrique étendu.*

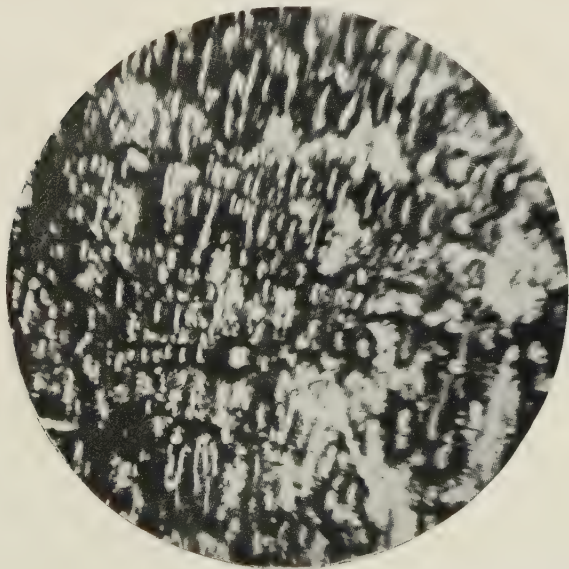
Manganèse-Étain à 28,58 p. 100 de Sn



Photogramme 13.

Grossissement : 250 diamètres. — *Sans attaque.*

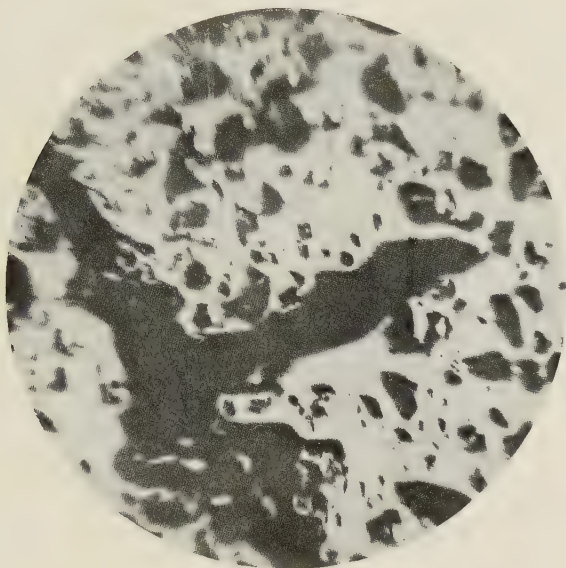
Manganèse Antimoine à 29,87 p. 100 de Sb



Photogramme 14.

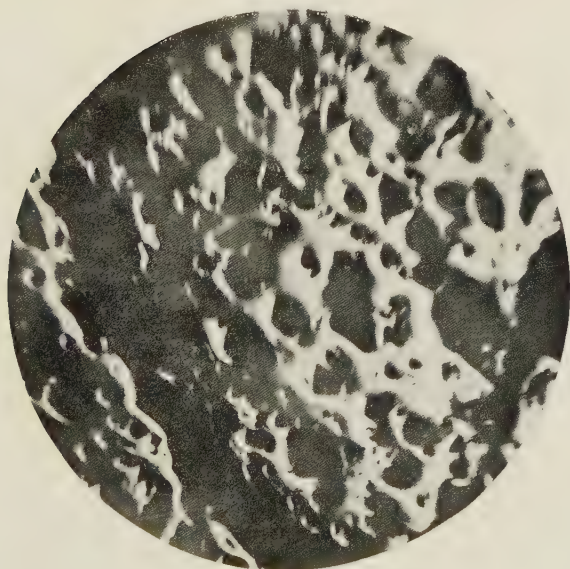
Grossissement : 150 diamètres. — *Sans attaque.*

Manganèse-Cobalt à 18,40 p. 100 de Co



Photogramme 15.

Grossissement : 150 diamètres. — *Sans attaque.*



Photogramme 16.

Même grossissement. — *Après attaque à l'acide acétique étendu.*

Manganèse-Nickel à 26,15 p. 100 de Ni



Photogramme 17.

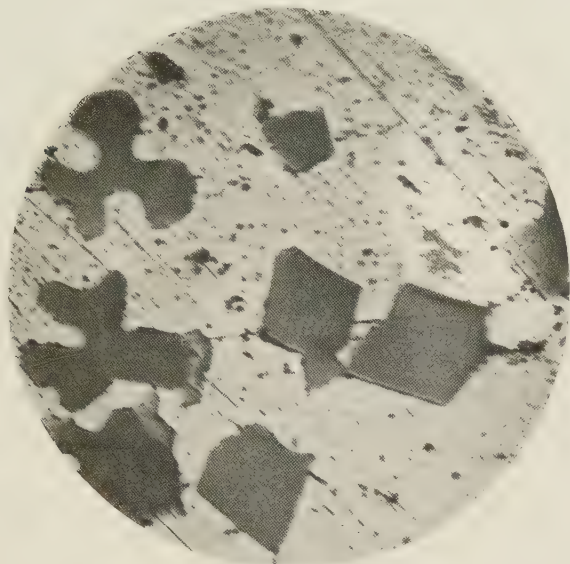
Grossissement : 150 diamètres. — *Sans attaque.*



Photogramme 18.

Grossissement : 150 diamètres. — *Après attaque à l'acide acétique étendu.*

Manganèse-Argent à 11,48 p. 100 de Ag
(MnAg^2)



Photogramme 19.

Grossissement : 150 diamètres. — *Attaque à l'acide acétique étendu.*



Photogramme 20.

Grossissement : 150 diamètres. — *Attaque à l'acide chlorhydrique étendu*

Bordeaux. — Impr. G. GOUNOUILHOU, rue Guiraud, 9-11.

